E. Blaschke

Diss. Leipzig

1909

Über die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd nach dem Kontaktverfahren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

EMANUEL PLASCHKE
aus Buchfarth.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG.
Druck von Sturm & Koppe (A. Dennhardt)
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Le Blanc und Beckmann.

Leipzig, den 10. Juli 1909.

Der Procancellar
Köster.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0087

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1908/9 und Sommersemester 1909 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Dazu kommen noch Vorversuche, die sich über zwei weitere Semester erstrecken.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **M. Le Blanc**

gestatte ich mir für die Anregung zu dieser Arbeit und das meinen Untersuchungen jederzeit geschenkte Interesse herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Der Reaktionsverlauf	5
Die Beschreibung der Apparatur	8
Die Arbeitsweise	15
Die analytischen Bestimmungsmethoden	16
Eigene Versuche	18
I. Einfluß der Temperatur	18
II. Einfluß der Konzentration	38
III. Einfluß der Länge des Katalysators	41
Betrachtung der gasanalytischen Ergebnisse	49
Weitere Versuche	51
Zusammenfassung	56

Einleitung.

Der Methylalkohol erleidet bekanntlich bei der flammenlosen Verbrennung in Gegenwart gewisser Kontaktsubstanzen eine Oxydation, die nur bis zu der nächsten Oxydationsstufe, dem Formaldehyd, verläuft. Diese Reaktion wurde zuerst von A. W. Hofmann[1]) im Jahre 1868 beobachtet, als ein mit Holzgeistdämpfen beladener Luftstrom mit einer glühenden Platinspirale in Berührung kam. Hofmann brachte die Platinspirale im glühenden Zustand in eine geräumige Flasche, deren Boden er vorher mit Methylalkohol bedeckt hatte, und durch die er einen Luftstrom leitete. Diese erste Anordnung verbesserte er bald, indem er ein Luft-Methylalkoholdampf-Gemisch durch ein mit dünnen Platindrähten gefülltes, glühendes Platinrohr führte. Mit dieser abgeänderten Vorrichtung erhielt er Formaldehydlösungen von 5% CH_2O-Gehalt.

Einige Jahre später veröffentlichte B. Tollens[2]) eine größere Arbeit, in welcher er auf den ausschlaggebenden Einfluß hinwies, den das Verhältnis der Alkoholmenge zur Luftmenge auf die Ausbeute ausübe. Er hielt eine Erwärmung des Alkohols für unerläßlich. In seiner Apparatur ersetzte er das Platinrohr durch ein billigeres

[1]) Ann. d. Ch. 145, 357 (1868). Ber. d. chem. Ges. 2, 152.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 15, 1629 (1882).

böhmisches Glasrohr. Im Jahre 1886 berichtete O. Loew[1]) über Versuche, die er in der gleichen Richtung mit Eisen und Kupfer unternommen hatte. Er war dabei zu Lösungen von 15—20 % CH_2O-Gehalt gelangt. Im Gegensatz zu Tollens stellte er fest, daß eine Erwärmung des Methylalkohols unnötig sei; der Prozeß lasse sich so leiten, daß unveränderter Methylalkohol nur in Spuren übergehe. Als Katalysator diente ihm vorwiegend Kupfer in Form eines 5 cm langen, groben Kupferdrahtnetzes. Im übrigen behielt er die Apparatur von Tollens bei. Tollens[2]) konnte aber nach diesem von Loew angegebenen Verfahren nur geringe Ausbeuten erzielen. Die Ursache erkannte er in der geringen Alkoholkonzentration, die zu einer Verbrennung des Methylalkohols unter Flammenerscheinung führte. Er gelangte zu günstigen Resultaten, als er unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen den Alkohol im Wasserbad erwärmte. Unter diesen Umständen waren die Ausbeuten besser als bei Verwendung von Platin. Sie betrugen im Maximum 31 %.

Die mannigfachen Bestrebungen, eine ergiebige Methode zur Darstellung hochprozentiger Formaldehydlösungen zu finden, waren im letzten Grunde angeregt durch die neue Theorie A. v. Baeyers[3]) über die Assimilation der Pflanzen. Baeyer schrieb dem Formaldehyd eine hochbedeutsame Rolle im vegetabilischen Lebensprozeß zu, indem er ihn als das erste Produkt des pflanzlichen Stoffwechsels bezeichnete. Die günstigen Erfolge, die man bei der Darstellung des Formaldehyds erzielt hatte, führten dem neuen Körper das Interesse weiterer Kreise zu. Großmann[4]) gelang die Darstellung des formaldehydschwefligsauren Natrons. Schwartz[4]) erkannte die Rolle, die dieses Salz in der photographischen Technik zu spielen berufen sei und schuf als

[1]) J. f. pr. Ch. 33, 322 (1886).

[2]) Ber. d. chem. Ges. 19, 2133 (1886).

[3]) Siehe darüber bei Loew: J. f. pr. Ch. 33, 321.

[4]) Ann. d. Ch. 258, 95 (1890).

Teilhaber der Firma Mercklin & Lösekann eine der ersten Formaldehydfabriken, die sich auch mit der Herstellung des formaldehydsulfosauren Salzes beschäftigte.

Seit dieser Zeit ist die Bedeutung des Formaldehyds in immer weiterem Maße gestiegen. In der synthetischen Chemie dient er heute als Ausgangsmaterial für eine Reihe wichtiger organischer Farbstoffe. Die Gerbereitechnik verwendet ihn als Härtungsmittel für tierische Häute. Auf derselben Eigenschaft beruht seine Verwendung in der Photographie zur Herstellung von Gelatineplatten. Seine antiseptischen Wirkungen haben ihm Eingang in die Medizin der Wundbehandlung verschafft. Ebenso ist er wegen seines entwicklungshemmenden Einflusses auf Mikroorganismen ein vielgebrauchtes Desinfektionsmittel.

Trotz dieses großen wissenschaftlichen und technischen Interesses, das der Formaldehyd dank seiner vielseitigen Eigenschaften und Verwendungsarten genießt, hat es doch lange Zeit an einer eingehenden wissenschaftlichen Untersuchung seiner Darstellungsmethoden gefehlt. Erst im vorigen Jahre hat Orlow[1]) eine Arbeit veröffentlicht, in der er eingehend die Darstellung des Formaldehyds mit verschiedenen Katalysatoren behandelte, sowohl nach der wissenschaftlichen als auch nach der technischen Seite. Die Beladung der Luft mit Alkoholdämpfen geschah bei Orlow in einem einfachen Kolben, der auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Bei der kurzen Berührung der Luft mit dem Alkohol war, wie aus meinen späteren Versuchen hervorgeht, eine Sättigung der Luft mit Alkohol, die der Temperatur des verdampfenden Alkohols entsprach, nicht möglich.

---

[1]) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 39, 855—68; 1023—44; 1404—39; 40, 796—99. — „Ueber Formaldehyd“ Kostroma 1908: ders. Auf diese letztere Arbeit wird im Verlauf der Abhandlung noch öfter Bezug genommen. Der Verfasser hat mir dieselbe freundlichst zur Verfügung gestellt. Ref. C. C. 08. I, 114, 1155; II, 1499.

Orlow hat auch nicht streng für Temperaturkonstanz des verdampfenden Alkohols gesorgt. Das Kontaktrohr befand sich in einem elektrisch angeheizten Ofen. Die Temperaturmessung hat Orlow mit einem Thermometer ausgeführt, dessen Quecksilbergefäß er innerhalb der isolierenden Schicht des Ofens an die Außenseite des Kontaktrohres heranführte. Temperaturschwankungen im Kontakte können aber auf diese Weise nur sehr mangelhaft beobachtet werden. Als Katalysatoren verwandte Orlow Kupfer, Platin, die niederen Vanadinoxyde, Koks, der mit feinverteiltem Kupfer präpariert war, ebenso behandelten Asbest, Asbest mit Cerisulfat und Thoroxyd, schließlich noch Asbest, auf dessen Faser Platin in molekularer Verteilung niedergeschlagen war. Orlow studierte auch die Bedingungen, unter denen Selbsterhitzung des Kontaktes stattfindet. Die Ausbeuten fand er in hohem Grade von der Natur des Katalysators abhängig. Als Maximum der erreichten Ausbeute gibt er 55,23 % an. Noch bevor die Orlowsche Arbeit erschien, wurde im hiesigen Institut über das gleiche Thema von E. S. Grumell gearbeitet, dessen Versuche aber aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen wurden. Für mancherlei praktische Ratschläge bin ich Herrn Grumell sehr verbunden.

Während Platin zu energisch wirkt, ist Kupfer ein beträchtlich milder wirkender Katalysator. Vergleicht man den katalysierenden Einfluß des Platins[1]) auf die Knallgasvereinigung mit dem des Silbers, mit welchem in dieser Richtung noch keine Versuche ausgeführt worden sind, so scheint es möglich, daß auch bei der Methylalkoholoxydation das Silber eine bedeutend milder katalysierende Wirksamkeit ausübt und vielleicht eine bessere Ausbeute an Aldehyd ergibt. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. M. Le Blanc habe ich untersucht, wie die Kontaktoxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd in Gegenwart von Silber, das auch in der Technik Anwendung findet, bei streng definierten, einheitlichen Versuchsbedingungen verläuft,

[1]) Z. f. ph. Ch. 46, 726 (1903).

um auf diese Weise einen systematischen Überblick über den Einfluß der einzelnen Versuchsbedingungen zu gewinnen. Daran reihen sich zum Vergleiche noch einige Versuche mit Kupfer.

Der Reaktionsverlauf.

Die Reaktion ist aufzufassen als eine heterogene Gaskatalyse. Die Gasphase bildet das Alkoholdampf-Luft-Gemisch, die feste Phase die Kontaktmasse, an deren Oberfläche die Reaktion verläuft. Thermochemisch betrachtet, ist die Reaktion ein exothermer Prozeß, dessen Wärmetönung unter geeigneten Bedingungen hinreicht, die für die Erhitzung des Kontaktkörpers nötige Wärmemenge zu liefern. In diesem Falle verläuft die Reaktion, nachdem sie einmal durch Wärmezufuhr von außen eingeleitet worden ist, weiter unter Selbsterhitzung des Kontakts. Der Gesamtverlauf der Reaktion läßt sich schematisch durch die Gleichung

$$2\ CH_3 \cdot OH + O_2 = 2\ CH_2O + 2\ H_2O$$

darstellen. Anfangs stellte sich Orlow den Verlauf der Reaktion nach dem Schema vor:

$$CH_3 \cdot OH + O = CH_2O + H_2O$$
$$CH_2O + O = HCOOH$$
$$HCOOH + O = CO_2 + H_2O$$
$$HCOOH = CO + H_2O.$$

Da er aber niemals Ameisensäure nachweisen konnte, gab er diese Auffassung auf. Auch ich habe bei meinen Versuchen niemals das Auftreten von Ameisensäure feststellen können. Orlow folgerte dann aus den gasanalytischen Ergebnissen seiner Versuche, daß die Reaktion nicht in dieser einfachen Weise verlaufen kann. Er fand nämlich in den entweichenden Gasen freien Wasserstoff. Er nimmt an, daß der Vorgang sich in drei Stufen abspielt:

1. einer primären Oxydation

$$CH_3 \cdot OH + O = CH_2O + H_2O,$$

2. einer sekundären partiellen Zersetzung des gebildeten Aldehyds

$$CH_2O = CO + H_2,$$

3. einer Oxydation der Zersetzungsprodukte

$$CO + O = CO_2$$
$$H_2 + O = H_2O.$$

Nach seiner Ansicht stammt der nicht oxydierte Wasserstoff aus der sekundären Zersetzung von CH_2O in $CO + H_2$.

Diese Auffassung bedarf ganz besonderer Kennzeichnung, weil damit Orlow in bewußten Gegensatz tritt zu Sabatier und Senderens (Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 33, 263), durch deren Versuche unzweideutig festgestellt war, daß Alkohole bei höherer Temperatur in Gegenwart von frisch reduziertem Kupfer eine katalytische Dehydrogenation erleiden. Orlow gelangte zu der gegenteiligen Ansicht auf Grund von Versuchen, die er bei Ausschluß von Luft ausführte, und bei denen nur eine ganz unbedeutende Aldehydbildung stattfand. Da die Resultate der genannten französischen Autoren hierdurch wieder zweifelhaft erschienen, habe ich eigene Versuche in dieser Richtung unternommen, auf die ich später zurückkommen werde.

Mit Berücksichtigung der thermochemischen Daten lauten die in Betracht kommenden Reaktionsgleichungen wie folgt:

$$2\,CH_3 \cdot OH + O_2 = 2\,CH_2O + 2\,H_2O + 60{,}4\ \text{Cal.} \quad \text{I.}$$
$$CH_2O = CO + H_2 + 3{,}6\ \text{Cal.} \quad \text{II.}$$
$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + 135{,}9\ \text{Cal.} \quad \text{III.}$$
$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 116{,}2\ \text{Cal.} \quad \text{IV.}$$
$$CH_3 \cdot OH = CH_2O + H_2 - 27{,}9\ \text{Cal.} \quad \text{V.}$$

Die Umwandlung eines Grammoles Methylalkohol in Formaldehyd nach dem Gesamtschema der Hauptreaktion I ist also mit einer Wärmeentwicklung von 30,2 Cal. verbunden.

Bei sinkender Alkoholkonzentration steigt der Wärmeeffekt, wenn man die übrigen Bedingungen ungeändert läßt. Die Ursache

dieser Erscheinung muß man darin erblicken, daß bei hoher Sauerstoffkonzentration die beiden Reaktionen III und IV mit hoher Wärmetönung in den Vordergrund treten und dadurch zu einer Temperatursteigerung führen. Will man trotzdem die Temperatur konstant halten, so muß man die Intensität des Reaktionsverlaufes mäßigen, indem man pro Zeiteinheit eine geringere Menge Alkohol-Luft zur Reaktion bringt, d. h. indem man die Luftgeschwindigkeit vermindert. Die dadurch verursachte längere Berührung der reagierenden Stoffe mit dem Kontaktkörper führt wieder zu einem weiteren Fortschreiten der Reaktion im Sinne der Gleichung

$$CH_2O = CO + H_2$$

und hat so eine Verminderung der Ausbeute zur Folge.

Bei übermäßig gesteigerter Alkoholkonzentration reicht die Wärmetönung der Reaktion nicht hin, das Alkohol-Luft-Gemisch auf die zur Erzielung bester Ausbeute nötige Temperatur zu erwärmen. Eine beschleunigte Zuführung des Alkohol-Luft-Gemisches verbessert die Ausbeute in diesem Falle nicht.

Es besteht also eine unmittelbare Beziehung zwischen Alkoholkonzentration und Geschwindigkeit des Gasstromes einerseits und Wärmeeffekt, der in der Kontakttemperatur zum Ausdruck kommt, anderseits. Durch Temperaturänderung des Kontakts wird demnach jede Änderung in der Zusammensetzung und der Geschwindigkeit des Gasstromes angezeigt. Die Beobachtung der Kontakttemperatur ist also ein Mittel, den Verlauf der Reaktion zu kontrollieren.

Daraus ergibt sich ohne Weiteres der Arbeitsplan:

1. Untersuchung des Einflusses der Temperatur bei konstanter Alkoholkonzentration und Katalysatorlänge durch Abänderung der Gasgeschwindigkeit.

2. Untersuchung des Einflusses der Alkoholkonzentration bei konstanter Katalysatorlänge und Katalysatortemperatur durch Änderung der Temperatur des verdampfenden flüssigen Alkohols.

3. Untersuchung des Einflusses der Katalysatorlänge, wobei die andern beiden Bedingungen ungeändert bleiben.

Ist einmal die Reaktion mit Hilfe von äußerer Wärmeenergie in Fluß gebracht, und soll die Katalysatortemperatur konstant gehalten werden, so muß die Luftgeschwindigkeit so geregelt werden, daß die Reaktionswärme gleich der Summe der Wärmemengen ist, die zur Erhitzung des Alkohol-Luft-Gemisches auf die Reaktionstemperatur verbraucht werden und durch Leitung und Strahlung verloren gehen. Die Reaktion muß also pro Zeiteinheit eine bestimmte Anzahl Calorien liefern, d. h. es muß pro Zeiteinheit eine bestimmte und konstante Menge Methylalkohol und Sauerstoff in Reaktion treten.

Daraus folgt für das Studium der Verhältnisse die Notwendigkeit, eine Apparatur zu schaffen, die gestattet, eine konstante Luftgeschwindigkeit und eine konstante Alkoholkonzentration einzuhalten. Auf diese beiden Forderungen wurde deshalb bei der Konstruktion der Apparatur besondere Rücksicht genommen.

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur bestand aus folgenden wesentlichen Teilen:

1. dem Gasdruckregulator;
2. der Gasuhr zur Messung der durchgeleiteten Luftmengen;
3. den Luft-Trocknungs- und Reinigungsgefäßen;
4. dem Verdampfer;
5. dem Mischapparat;
6. dem Kontaktraum mit dem Kontaktkörper;
7. den Kondensations- und Absorptionsgefäßen.

Da die örtlichen Wasserdruckverhältnisse nicht hinreichten, mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe einen genügend kräftigen Luftstrom zu erzeugen, so wurde Preßluft verwendet, die in einer Stahlbombe (1)[1]) aus der Sauerstoffabrik in Berlin bezogen wurde. Die üblichen Reduzierventile erwiesen sich als unbrauchbar zur Erzeugung eines konstanten Luftstromes. Es mußte deshalb zur Konstruktion eines Druckregulators (s. Fig. 2) geschritten werden. Dieser wurde so eingerichtet, daß er sowohl Überdruck als auch Unterdruck gegenüber dem eingestellten Normaldruck kompensierte. In beiden Fällen wurde durch Schließen eines elektrischen Kontaktes ein Elektromagnet betätigt. In einem zweifach U-förmig gebogenen Rohr a a b b befand sich im linken Teile a a Quecksilber, dessen Meniscus auf beiden Seiten nahe an die Enden zweier eingeschmolzener Platindrähte heranreichte. Die beiden Platindrähte waren mit dem einen Pol der 110-Voltleitung verbunden, deren anderer Pol erstens durch den Unterdruck- und zweitens durch den Überdruck-Elektro-

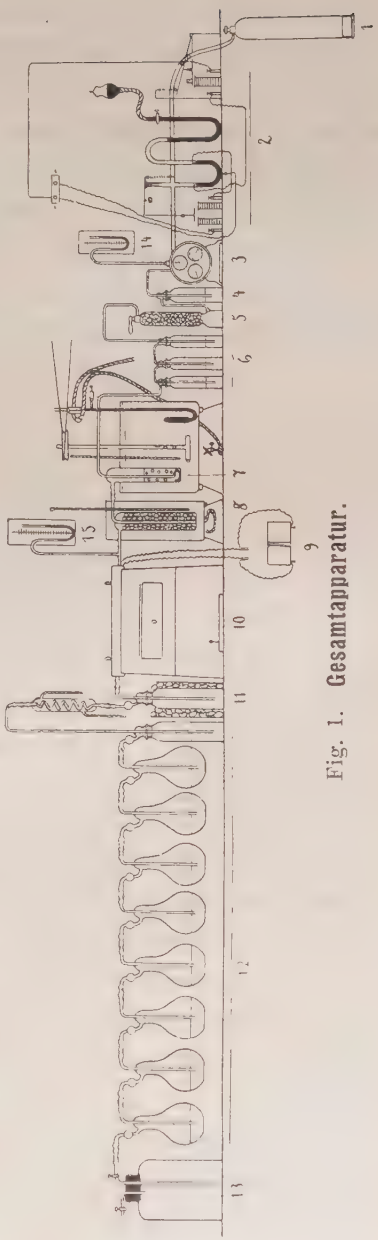

Fig. 1. Gesamtapparatur.

[1]) Die Zahlen ( ) beziehen sich auf die nebenstehende Hauptfigur.

magneten mit einem Platindraht verbunden war, der am unteren Ende des U-förmigen Glasrohres a a eingeschmolzen war. Je nachdem nun das Quecksilber im linken oder im rechten Schenkel stieg, wurde der linke oder der rechte Stromkreis geschlossen und dadurch der Unterdruck- oder der Überdruckregulator in Tätigkeit gesetzt. Der rechte Teil des Rohres b b diente lediglich dem Quecksilberverschluß, da sich bei dem im Rohre herrschenden Überdruck ein einfacher Glashahn als nicht genügend gasdicht erwiesen hatte. Auf dieser Seite war das Rohr mit einem beweglichen Quecksilbergefäß ver-

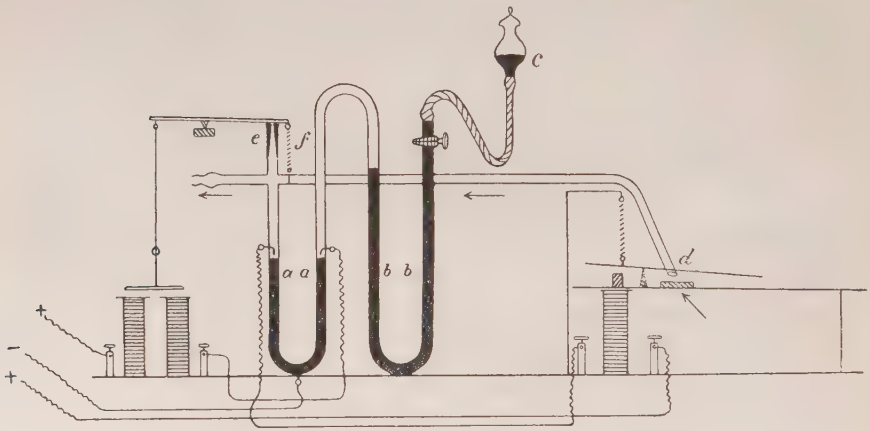

Fig. 2. **Gasdruckregulator.**

bunden, das durch Heben und Senken gestattete, im Innern des Rohres jeden beliebigen Gasdruck herzustellen.

Der Unterdruckregulator d, den der Luftstrom zunächst passierte, bestand in der Hauptsache aus einem zweiarmigen Hebel, dessen einer Arm infolge der Spannung einer Spiralfeder den Luftzuführungsschlauch bei d normalerweise mäßig drosselte. Stieg nun infolge von Unterdruck das Quecksilber im linken Schenkel, so wurde durch Stromschluß der Elektromagnet des Unterdruckregulators in Tätigkeit gesetzt. Dadurch wurde die Drosselung des Luftzufüh-

rungsschlauches vermindert und der Luftstrom verstärkt. Stieg andererseits der Luftdruck im Apparat über den Normalwert, so wurde der zweite Stromkreis geschlossen und dadurch der Magnet des Überdruckregulators betätigt. Dieser öffnete ein kapillar verengtes Ventil e, das gewöhnlich durch eine Spiralfeder f verschlossen gehalten wurde. Hatte sich der Überdruck ausgeglichen, so schloß sich das Ventil selbsttätig. Je kleiner man nun den Spielraum der Quecksilbersäule zwischen den beiden Platinzuleitungsdrähten machte, desto geringer waren die möglichen Druckdifferenzen. Auf diese Weise wurde eine für den vorliegenden Zweck völlig ausreichende Druckkonstanz erzielt.

Aus dem Druckregulator trat die Luft in eine Gasuhr (3). An diese wurde zur Messung des herrschenden Überdruckes ein offenes Quecksilbermanometer (14) angeschlossen. Hierauf trat die Luft in ein mit Wasser beschicktes Waschgefäß (4), dann in einen Natronkalkturm (5) zur Befreiung von Kohlensäure und schließlich zur Trocknung in eine Reihe von Schwefelsäuregefäßen (6). Daran schloß sich die Beladung des Luftstromes mit Alkoholdämpfen in einem Verdampfer (7). Anfangs wurde bloß ein Verdampfer angewendet, später deren fünf. Das Luftzuleitungsrohr, dessen Ende verschlossen war, wurde horizontal auf dem Boden des Verdampfers entlang geführt. An seiner oberen Seite hatte es zwölf kleine Öffnungen, aus denen die Luft in kleinen Bläschen sprudelnd heraustrat. Der Verdampfer befand sich in einem Wasserbadthermostaten, dessen Temperatur mit Hilfe eines Toluolthermoregulators und eines Rührers bis auf Temperaturschwankungen innerhalb $\pm$ 0,1° konstant gehalten wurde. Bevor das Luft-Alkoholdampf-Gemisch in den Kontaktraum eingeführt wurde, passierte es ein dem Verdampfer ähnliches Gefäß, das mit Glaskugeln verschiedener Größe gefüllt war (8). Diese stellten dem Gasgemisch ein vielverzweigtes Kapillarsystem entgegen, durch das eine gründliche Durchmischung herbeigeführt

wurde. Letztere wurde noch erhöht durch Erhitzung auf etwa 140°. Als Verbindungsstücke zwischen den einzelnen Teilen des Apparates dienten Glasschliffe. Korkstopfen waren gänzlich vermieden, Gummischläuche, soweit eine Berührung mit Methylalkohol und Formaldehyd möglich war.

Zur Messung des während der Reaktion herrschenden Gasdruckes war an das Verbindungsrohr vom Mischapparat zum Kontaktraum ein zweites Manometer angeschlossen (15). Als Kontaktraum diente ein starkwandiges, schwerschmelzbares Bombenrohr der Firma Schott & Gen. in Jena. Um die Abkühlungsverhältnisse möglichst günstig zu gestalten, d. h. um die durch Wärmestrahlung und -leitung hervorgerufenen Verluste auf ein Minimum herabzudrücken, wurde der Querschnitt des Rohres ziemlich groß gewählt; die lichte Weite betrug 30 mm. Die lichte Weite des Verbindungsrohres zwischen Mischapparat und Kontaktraum war 11 mm, so daß der Alkoholdampf-Luft-Strom auf die volle Breite des Kontaktkörpers traf. Um den gebildeten Formaldehyd möglichst schnell dem zerstörenden Einfluß der hohen Hitzegrade zu entziehen, wurde der Kontaktraum nur 31 cm lang gemacht. Die Verbindung des Kontaktrohres mit den anschließenden, aus Weichglas hergestellten Teilen des Apparates geschah durch Schliffe. Als Kontaktkörper diente 1. ein Silberdrahtnetz, das von der Firma C. W. Heraeus in Hanau bezogen wurde, 2. ein elektrolytisch versilbertes Kupferdrahtnetz. Das Silberdrahtnetz wog bei einer Drahtstärke von 0,2 mm 74.60 g. Auf einem qcm befanden sich 100 Maschen. Das versilberte Kupferdrahtnetz hatte dieselbe Drahtstärke und die gleiche Maschenzahl pro qcm. Sein Gewicht betrug 68,20 g. Die Drahtnetze wurden zu Spiralen aufgewickelt, und zwar so eng, daß die einzelnen Lagen einander berührten. Die Spiralen wurden, bevor sie in das Rohr eingeführt wurden, mit einer Lage Asbestpapier umhüllt. Bei den ersten Versuchen war nämlich das Glasrohr infolge der ungleichen

Abkühlungsgeschwindigkeit von Glas und Metallspirale während des Erkaltens gesprungen.

Die Temperaturmessung geschah mittels eines Silber-Konstantan-Thermoelements. Mit diesem wurde unter Zuhilfenahme einer Reihe von Temperaturfixpunkten ein Millivoltmeter (9) der Firma Keiser & Schmidt empirisch geeicht. Die Konstanz des Elements wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft. Das Thermoelement wurde, isoliert durch ein schwerschmelzbares Glasrohr, so in den vorderen Teil der Silberspirale eingeführt, daß sich die Lötstelle, etwa 25 mm vom Anfang der Spirale entfernt, an einer Stelle befand, wo ungefähr die höchste Temperatur herrschte. Einige Messungen zeigten nämlich, daß innerhalb der Spirale ein beträchtliches Temperaturgefälle stattfand. Die Temperaturdifferenz an verschiedenen Stellen der Spirale betrug bisweilen bis 150°. Es war deshalb auch nicht möglich, ohne die regelmäßige Gestalt der Spirale zu zerstören, die absolute Höchsttemperatur zu ermitteln. Die gemessenen Temperaturen entsprechen jedoch vollkommen vergleichbaren Verhältnissen, da sich das Thermoelement bei sämtlichen Versuchen an genau der gleichen Stelle der Spirale befand. Schon äußerlich konnte man an der verschiedenen Intensität der Glutfärbung erkennen, wie die Temperatur nicht nur von vorn nach hinten, sondern auch von innen nach außen abnahm. Die gemessenen Temperaturen sind erheblich niedriger als die Maximaltemperatur der Spirale, die vielfach in lebhafter Rotglut erstrahlte.

Die Erhitzung des Kontaktrohres wurde in einem Gasofen vorgenommen (10). Da von vornherein geplant war, auch Versuche bei konstanter Heizung von außen auszuführen, so wurde in Ermangelung eines brauchbaren Ofens ein solcher konstruiert. Mit den gewöhnlichen Verbrennungsöfen war nur eine mangelhafte, einseitige Erwärmung möglich, indem die Heizgase in der Hauptsache nur die den Flammen zugekehrte Seite des Rohres erwärmten, während die

abgekehrte Seite eine bedeutend tiefere Temperatur zeigte. Der für meine Zwecke konstruierte Ofen unterscheidet sich von den üblichen Verbrennungsöfen wesentlich dadurch, daß nur ein Teil der Verbrennungsgase ungenutzt entweicht. Dies ist nötig, um den für die Verbrennung nötigen Zug herzustellen. Dieser Teil der Verbrennungsgase entweicht bei a (s. Fig.), der andere wird unter die mit Asbestschutz verkleidete Blechhaube b geleitet, von wo aus die Heizung nach unten auf den den Flammen abgekehrten Teil des Kontaktrohres einwirkt. Auf diese Weise findet eine gleichmäßige Erwärmung des Rohres von allen Seiten statt. Als Zuführungsrohr für das Heizgas diente ein gewöhnliches Gasleitungsrohr, das an der oberen Seite mit engen Bohrungen für achtzehn kleine Blauflämmchen versehen war. Zur Regulierung der Gaszufuhr wurde der Ofen mit einem Gashahn verbunden, dessen Führung, auf der einen Seite beträchtlich verlängert, sich auf einer Skala verstellen ließ. Mit dieser Anordnung waren Temperaturen bis etwas 550° erreichbar. Bei 400° betrug die Temperaturkonstanz ungefähr $\pm$ 1°. Der Ofen hat sich in der beschriebenen Form vollkommen bewährt. Er wird jetzt in etwas abgeänderter Form von der Firma Fritz Köhler in Leipzig[1]) hergestellt, die darauf Gebrauchsmusterschutz erworben hat.

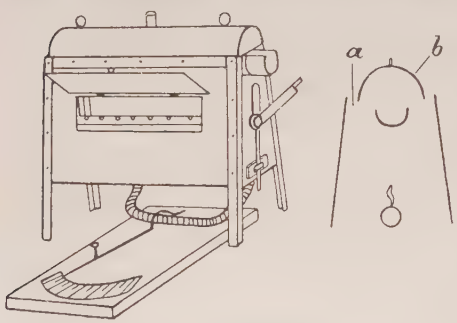

Fig. 3. **Gasofen.**

Die das Kontaktrohr verlassenden Gase gelangten weiterhin in ein durch Eismischung gekühltes Kondensationsgefäß (11), an das sich noch ein Schlangenkühler anschloß. In diesen beiden Kondensatoren wurde der Hauptteil des gebildeten Wassers und des unver-

[1]) Hochschulnachrichten XIX, 135.

änderten Methylalkohols verdichtet und auch ein großer Teil des entstandenen Formaldehyds absorbiert. Die vollständige Absorption vollzog sich in den folgenden acht Absorptionsgefäßen (12), die sämtlich mit Wasser beschickt waren. Den Abschluß des Apparates bildete ein etwa zwei Liter fassender Gasometer (13), den die entweichenden Gase passieren mußten. Etwa $^1/_4$ Stunde nach Beginn jedes Versuches wurde dieser Gasometer, der eine Durchschnittsprobe der Reaktionsgase enthielt, entfernt und zur Analyse der Gase aufbewahrt.

Die Arbeitsweise.

Als Ausgangsmaterial diente der Methylalkohol I der Firma Kahlbaum in Berlin mit 99,28 % $CH_3 \cdot OH$. Der Gehalt wurde sowohl durch pyknometrische Dichtebestimmung nach Dittmar und Fawsitt,[1]) als auch oxydimetrisch nach der Methode von Blank und Finkenbeiner[2]) ermittelt. Die einzelnen Versuche begannen mit dem allmählichen Anheizen des Ofens auf diejenige Kontakttemperatur, die bei dem betreffenden Versuch konstant gehalten werden sollte, dem Anheizen des Thermostaten mit dem Mischapparat und dem Einstellen des jeweilig benötigten Überdruckes im Druckregulator. Nachdem Temperaturkonstanz des Thermostaten und des Ofens erreicht war, wurde die Heizung des Ofens abgebrochen, der mit Methylalkohol beschickte Verdampfer in die Apparatur eingeschaltet und mit der Luftzuführung begonnen. Zur weiteren Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurden die herrschenden Versuchsbedingungen aufgezeichnet. Nach Beendigung jedes Versuchs wurde der

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab. S. 357.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 39, 1326.

Inhalt der verschiedenen Absorptions- und Kondensationsgefäße gesammelt, um den gebildeten Formaldehyd und den unveränderten Methylalkohol zu bestimmen. Schließlich wurde eine Analyse des aufgefangenen Gases ausgeführt.

Die analytischen Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmung des Formaldehyds geschah nach der Methode von Lemme[1]) unter Anbringung einer auf die Hydrolyse der wässerigen Natriumsulfitlösung Rücksicht nehmenden Korrektur.[2]) Die Methode beruht auf der leichten Bildung der Bisulfitverbindung des Formaldehyds nach der Reaktionsgleichung:

$$CH_2O + Na_2SO_3 + H_2O = H_2C\begin{matrix}OH\\ NaSO_3\end{matrix} + NaOH.$$

Die Kondensation erfolgt unter Freisetzung einer der Formaldehydmenge äquivalenten Menge Natriumhydroxyd, durch dessen acidimetrische Bestimmung die Formaldehydmenge ermittelt wird. Da infolge von hydrolytischer Spaltung die Natriumsulfitlösung alkalische Reaktion zeigt, ist eine der Hydrolyse Rechnung tragende Korrektur vom gefundenen Säuretiter abzuziehen. Die Sulfitlösung und die Schwefelsäure wurden in normaler Konzentration angewandt. 1 ccm n-Säure entspricht 0,030 g Formaldehyd.

Die Bestimmung des Methylalkohols geschah nach der Methode von O. Blank und H. Finkenbeiner.[3]) Diese Methode beruht auf

---

[1]) Chem. Ztg. 1903, 896.

[2]) Auerbach, Studien über Formaldehyd. Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amts 22, 584 (1905).

[3]) Ber. d. chem. Ges. 39, 1326.

der oxydierenden Wirkung eines Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisches nach der Gleichung

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O + 3\,O.$$

Dabei wird sowohl der Alkohol als auch der Formaldehyd oxydiert nach den Gleichungen

$$CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O$$
$$CH_3 \cdot OH + 3\,O = CO_2 + 2\,H_2O.$$

Da nun der Formaldehydgehalt der zu untersuchenden Lösungen nach der Sulfitmethode bestimmt worden war, so ließ sich bei Verwendung einer Chromsäurelösung von bekanntem Sauerstoffwert der oxydierte Methylalkohol durch einfache Differenzrechnung ermitteln. Es wurde eine $\frac{2}{1}$n-Chromsäurelösung (66,747 g CrO_3 im l) verwendet, deren Sauerstoffwert 16 g O_2 beträgt. Die nicht verbrauchte Chromsäure wurde nach einem Zusatz von Jodkalium mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die gasometrischen Bestimmungen wurden mit Hilfe der Bunte-Bürette ausgeführt. Kohlensäure wurde in der üblichen Weise durch Absorption mit Kalilauge, Sauerstoff durch Absorption mit alkalischer Pyrogallollösung und Kohlenoxyd durch Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bestimmt. Der Wasserstoff wurde nach Zufügung eines Luftüberschusses mittels Palladiumasbests verbrannt und seine Menge aus der eingetretenen Kontraktion berechnet.

Eigene Versuche.

I. Einfluß der Temperatur.

Die erste Versuchsreihe wurde unter der stillschweigenden Annahme ausgeführt, daß eine völlige Sättigung der Luft mit Alkoholdampf stattfindet. Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte es sich jedoch heraus, daß diese Annahme nicht zutreffend war. Es erfolgte nämlich mit steigender Luftgeschwindigkeit eine Abnahme der Alkoholkonzentration. Für diese ersten Versuche (1—17) sind also die Konzentrationsverhältnisse nicht einheitlich.

Versuch 1.

Zimmertemperatur 22° — Barometerstand 748 mm

Dauer des Versuchs 26 Min. — Volum der durchgeleiteten Luft 33,50 l

Länge des Kontakts 90 mm

Temperatur des verdampfenden Alkohols (Badtemp.)	Temperatur des Gasgemisches im Mischapparat:	Temperatur des Kontakts
$T_1 = 40{,}3°$	$T_2 = 134°$	$T_3 = 410 \pm 3°$
Mittlere Luftgeschwindigkeit pro Min.	Mittlerer Überdruck der Luft in der Gasuhr	Mittlerer Überdruck im Kontaktraum
$v = 1{,}291$ l	$p_1 = 30$ mm Hg	$p_2 = 13{,}2$ mm Hg
	Mittlerer absol. Druck in der Gasuhr	Mittlerer absol. Druck im Kontaktraum
	$P_1 = 778$ mm Hg	$P_2 = 761{,}2$ mm

Verdampfter Methylalkohol	18,89 g	
Unzersetzt übergegangener	„ 3,41 g; d. s. 18,05 %	
Zersetzter Methylalkohol	15,48 g; d. s. 81,95 %	
Gebildeter Formaldehyd	7,13 g; entspr. 7,61 g Methylalkohol	

Formaldehyd-Ausbeute:	Unzersetzt übergegangener Methylalkohol:	Verlust:
$k_1 = 40{,}26$ %	$k_2 = 18{,}05$ %	$k_3 = 41.69$ %

Die Ausbeute gibt an, welcher Prozentsatz des verdampften Methylalkohols in Formaldehyd übergegangen ist.

Der Verlust gibt an, welcher Prozentsatz des verdampften Methylalkohols als CO_2 und CO verloren geht. Da sich bei einer Reihe Versuche eine gute Übereinstimmung der auf Grund der gasanalytischen Befunde ermittelten k_3-Werte mit den theoretisch zu erwartenden herausgestellt hatte, so wurden die k_3-Werte aus den k_1- und k_2-Werten berechnet, indem angenommen wurde, daß der Teil des umgesetzten Methylalkohols, der nicht als Formaldehyd wiedergewonnen wurde, durch Übergang in CO_2 und CO verloren gegangen war.

Bei den prozentischen Berechnungen wurde die gemäß der Reaktionsgleichung

$$CH_3 \cdot OH = CH_2O + H_2$$

erzielbare theoretische Maximalausbeute als 100 prozentig bezeichnet.

Gasanalyse: 8,19 % CO_2; — % O_2; 5,30 % CO; 18,72 % H_2.

Die prozentischen Zahlen der gasanalytischen Daten sind Volumprozente und beziehen sich auf das Gesamtvolum der entweichenden Gase.

Versuch 2.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 750 mm

Dauer des Versuchs 35 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 48,39 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 40{,}3°$	$T_2 = 135°$	$T_3 = 427 \pm 3°$
$v = 1{,}382$ l	$p_1 = 31$ mm	$p_2 = 13{,}5$ mm
	$P_1 = 781$ mm	$P_2 = 763{,}5$ mm

Verdampfter Methylalkohol 20,82 g

Unzersetzt übergegangener „ 3,62 g; d. s. 17,39 %

Zersetzter Methylalkohol 17,20 g; d. s. 82,61 %

Gebildeter Formaldehyd 8,43 g; entsp. 8,99 g Methylalkohol

$k_1 = 43{,}19$ % $k_2 = 17{,}39$ % $k_3 = 39{,}42$ %

Gasanalyse: 6,82 % CO_2; — % O_2; 4,96 % CO; 19,20 % H_2.

Versuch 3.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 750 mm

Dauer des Versuchs 25 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 38,30 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 40{,}3°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 455 \pm 3°$

$v = 1{,}532$ l $p_1 = 31{,}5$ mm $p_2 = 13{,}9$ mm

$P_1 = 781{,}5$ mm $P_2 = 763{,}9$ mm

Verdampfter Methylalkohol 20,59 g

Unzersetzt übergegangener „ 3,14 g; d. s. 15,25 %

Zersetzter Methylalkohol 17,45 g; d. s. 84,75 %

Gebildeter Formaldehyd 8,72 g; entspr. 9,30 g Methylalkohol

$k_1 = 45{,}17$ % $k_2 = 15{,}25$ % $k_3 = 39{,}58$ %

Gasanalyse: 7,63 % CO_2; — % O_2; 4,43 % CO; 17,27 % H_2.

Versuch 4.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 750 mm

Dauer des Versuchs 25 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 41,11 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 40{,}3°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 478 \pm 3°$

$v = 1{,}644$ l $p_1 = 35$ mm $p_2 = 15{,}3$ mm

$P_1 = 785$ mm $P_2 = 765{,}3$ mm

Verdampfter Methylalkohol 21,14 g

Unzersetzt übergegangener „ 2,86 g; d. s. 13,53 %

Zersetzter Methylalkohol 18,28 g; d. s. 86,47 %

Gebildeter Formaldehyd 8,50 g; entspr. 9,07 g Methylalkohol

$k_1 = 42{,}89$ % $k_2 = 13{,}53$ % $k_3 = 43{,}58$ %

Gasanalyse: 8,10 % CO_2; — % O_2; 4,47 % CO; 17,59 % H_2.

Versuch 5.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 752 mm

Dauer des Versuchs 26 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 37,00 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 44{,}5°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 413 \pm 3°$

$v = 1{,}423$ l $p_1 = 32$ mm $p_2 = 15{,}8$ mm

$P_1 = 784$ mm $P_2 = 767{,}8$ mm

Verdampfter Methylalkohol	24,55 g
Unzersetzt übergegangener „	5,02 g; d. s. 20,45 %
Zersetzter Methylalkohol	19,53 g; d. s. 79,55 %
Gebildeter Formaldehyd	10,31 g; entspr. 11,00 g Methylalkohol

$k_1 = 44{,}80\ \%$ $k_2 = 20{,}45\ \%$ $k_3 = 34{,}75\ \%$

Gasanalyse: 8,51 % CO_2; — % O_2; 4,40 % CO; 17,42 % H_2.

Versuch 6.

Zimmertemperatur 19,5° Barometerstand 752 mm

Dauer des Versuchs 26 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 42,00 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 44{,}5°$	$T_2 = 134°$	$T_3 = 440 \pm 3°$
$v = 1{,}615$ l	$p_1 = 35{,}4$ mm	$p_2 = 16{,}6$ mm
	$P_1 = 787{,}4$ mm	$P_2 = 768{,}6$ mm

Verdampfter Methylalkohol	26,90 g
Unzersetzt übergegangener „	4,64 g; d. s. 17,25 %
Zersetzter Methylalkohol	22,26 g; d. s. 82,75 %
Gebildeter Formaldehyd	12,30 g; entspr. 13,12 g Methylalkohol

$k_1 = 48{,}77\ \%$ $k_2 = 17{,}25\ \%$ $k_3 = 33{,}98\ \%$

Gasanalyse: 7,90 % CO_2; — % O_2; 4,30 % CO; 17,11 % H_2.

Versuch 7.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 752 mm

Dauer des Versuchs 22 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 39,02 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 44{,}5°$	$T_2 = 133°$	$T_3 = 463 \pm 3°$
$v = 1{,}774$ l	$p_1 = 38$ mm	$p_2 = 17$ mm
	$P_1 = 790$ mm	$P_2 = 769$ mm

Verdampfter Methylalkohol	24,31 g
Unzersetzt übergegangener „	4,09 g; d. s. 16,82 %
Zersetzter Methylalkohol	20,22 g; d. s. 83,18 %
Gebildeter Formaldehyd	11,01 g; entspr. 11,74 g Methylalkohol

$k_1 = 48{,}31\ \%$ $k_2 = 16{,}82\ \%$ $k_3 = 34{,}87\ \%$

Gasanalyse: 9,31 % CO_2; — % O_2; 7,33 % CO; 17,52 % H_2.

Versuch 8.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 752 mm

Dauer des Versuchs 25 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 47,60 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 44{,}5°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 472 \pm 3°$

$v = 1{,}904$ l $p_1 = 39$ mm $p_2 = 18{,}2$ mm

$P_1 = 791$ mm $P_2 = 770{,}2$ mm

Verdampfter Methylalkohol 29,01 g

Unzersetzt übergegangener „ 5,15 g; d. s. 17,75 %

Zersetzter Methylalkohol 23,86 g; d. s. 82,25 %

Gebildeter Formaldehyd 12,74 g; entspr. 13,59 g Methylalkohol

$k_1 = 46{,}84$ % $k_2 = 17{,}75$ % $k_3 = 35{,}41$ %

Gasanalyse: 11,91 % CO_2; — % O_2; 4,62 % CO; 18,63 % H_2.

Versuch 9.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 752 mm

Dauer des Versuchs 22 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 32,90 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 47{,}1°$ $T_2 = 132°$ $T_3 = 404 \pm 3°$

$v = 1{,}495$ l $p_1 = 27{,}4$ mm $p_2 = 13{,}8$ mm

$P_1 = 779{,}4$ mm $P_2 = 765{,}8$ mm

Verdampfter Methylalkohol 23,85 g

Unzersetzt übergegangener „ 5,62 g; d. s. 23,56 %

Zersetzter Methylalkohol 18,23 g; d. s. 76,44 %

Gebildeter Formaldehyd 10,68 g; entsp. 11,39 g Methylalkohol

$k_1 = 47{,}77$ % $k_2 = 23{,}56$ % $k_3 = 28{,}67$ %

Gasanalyse: 11,70 % CO_2; — % O_2; 4,79 % CO; 19,31 % H_2.

Versuch 10.

Zimmertemperatur 21,5° Barometerstand 751 mm

Dauer des Versuchs 31 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 57,60 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 47{,}1°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 436 \pm 3°$

$v = 1{,}858$ l $p_1 = 38{,}4$ mm $p_2 = 15{,}9$ mm

$P_1 = 789{,}4$ mm $P_2 = 766{,}9$ mm

Verdampfter Methylalkohol 39,59 g
Unzersetzt übergegangener „ 8,87 g; d. s. 22,40 %

Zersetzter Methylalkohol 30,72 g; d. s. 77,60 %
Gebildeter Formaldehyd 19,36 g; entspr. 20,65 g Methylalkohol

$k_1 = 52{,}16$ % $k_2 = 22{,}40$ % $k_3 = 25{,}44$ %

Gasanalyse: 7,32 % CO_2; — % O_2; 6,70 % CO; 15,72 % H_2.

Versuch 11.

Zimmertemperatur 18° Barometerstand 751 mm
Dauer des Versuchs 28 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 52,72 l
Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 47{,}1°$ $T_2 = 133°$ $T_3 = 447 \pm 3°$
$v = 1{,}882$ l $p_1 = 40$ mm $p_2 = 15{,}9$ mm
$P_1 = 791$ mm $P_2 = 766{,}9$ mm

Verdampfter Methylalkohol 36,02 g
Unzersetzt übergegangener „ 7,67 g; d. s. 21,29 %

Zersetzter Methylalkohol 28,35 g; d. s. 78,71 %
Gebildeter Formaldehyd 17,91 g; entspr. 19,10 g Methylalkohol

$k_1 = 53{,}04$ % $k_2 = 21{,}29$ % $k_3 = 25{,}67$ %

Gasanalyse: 5,81 % CO_2; — % O_2; 8,11 % CO; 16,23 % H_2.

Versuch 12.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 752 mm
Dauer des Versuchs 23 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 48.00 l
Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 47{,}1°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 466 \pm 3°$
$v = 2{,}087$ l $p_1 = 41$ mm $p_2 = 18{,}3$ mm
$P_1 = 793$ mm $P_2 = 770{,}3$ mm

Verdampfter Methylalkohol 31,73 g
Unzersetzt übergegangener „ 6,48 g; d. s. 20,42 %

Zersetzter Methylalkohol 25,25 g; d. i. 79,58 %
Gebildeter Formaldehyd 15,63 g; entspr. 16,67 g Methylalkohol

$k_1 = 52{,}54$ % $k_2 = 20{,}42$ % $k_3 = 27{,}04$ %

Gasanalyse: 6,42 % CO_2; — % O_2; 7,71 % CO; 17,11 % H_2,

Versuch 13.

Zimmertemperatur 18° Barometerstand 751 mm

Dauer des Versuchs 24 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 59,50 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 47{,}1°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 510 \pm 3°$

$v = 2{,}479$ l $p_1 = 43{,}2$ mm $p_2 = 17{,}9$ mm

$P_1 = 794{,}2$ mm $P_2 = 768{,}9$ mm

Verdampfter Methylalkohol 37,42 g

Unzersetzt übergegangener „ 6,49 g; d. s. 17.34 %

Zersetzter Methylalkohol 30,93 g; d. s. 82,66 %

Gebildeter Formaldehyd 16,50 g; entspr. 17,60 g Methylalkohol

$k_1 = 47{,}03$ % $k_2 = 17{,}34$ % $k_3 = 35{,}63$ %

Gasanalyse: 11,50 % CO_2; — % O_2; 4,98 % CO; 17,78 % H_2.

Versuch 14.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 753 mm

Dauer des Versuchs 27 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 42,50 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 53{,}5°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 374 \pm 3°$

$v = 1{,}574$ l $p_1 = 44{,}8$ mm $p_2 = 16$ mm

$P_1 = 797{,}8$ mm $P_2 = 769$ mm

Verdampfter Methylalkohol 39,13 g

Unzersetzt übergegangener „ 12,25 g; d. s. 31,31 %

Zersetzter Methylalkohol 26,88 g; d. s. 68,69 %

Gebildeter Formaldehyd 17,25 g; entspr. 18,40 g Methylalkohol

$k_1 = 47{,}02$ % $k_2 = 31{,}31$ % $k_3 = 21{,}67$ %

Gasanalyse: 10,68 % CO_2; — % O_2; 6,22 % CO; 19,32 % H_2.

Versuch 15.

Zimmertemperatur 19,5° Barometerstand 742 mm

Dauer des Versuchs 23 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 51,60 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 53{,}5°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 430 \pm 3°$

$v = 2{,}243$ l $p_1 = 55{,}8$ mm $p_2 = 23{,}8$ mm

$P_1 = 797{,}8$ mm $P_2 = 765{,}8$ mm

Verdampfter Methylalkohol	44,23 g	
Unzersetzt übergegangener „	11,95 g; d. s. 27,02 %	
Zersetzter Methylalkohol	32,28 g; d. s. 72,98 %	
Gebildeter Formaldehyd	22,84 g; entspr. 24,36 g Methylalkohol	
$k_1 = 55{,}08$ %	$k_2 = 27{,}02$ %	$k_3 = 17{,}90$ %

Gasanalyse: 8,31 % CO_2; — % O_2; 4,48 % CO; 14,12 % H_2.

Versuch 16.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 742 mm

Dauer des Versuchs 21 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 59,40 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 53{,}5°$	$T_2 = 134°$	$T_3 = 472 \pm 3°$
$v = 2{,}829$ l	$p_1 = 72{,}8$ mm	$p_2 = 31{,}8$ mm
	$P_1 = 814{,}8$ mm	$P_2 = 773{,}8$ mm

Verdampfter Methylalkohol	47,61 g	
Unzersetzt übergegangener „	11,39 g; d. s. 23,92 %	
Zersetzter Methylalkohol	36,22 g; d. s. 76,08 %	
Gebildeter Formaldehyd	25,00 g; entspr. 26,67 g Methylalkohol	
$k_1 = 56{,}02$ %	$k_2 = 23{,}92$ %	$k_3 = 20{,}06$ %

Gasanalyse: 7,38 % CO_2; — % O_2; 5,50 % CO; 15,18 % H_2.

Versuch 17.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 751 mm

Dauer des Versuchs 27 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 80,87 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 53{,}5°$	$T_2 = 133°$	$T_3 = 492 \pm 3°$
$v = 2{,}995$ l	$p_1 = 75$ mm	$p_2 = 36$ mm
	$P_1 = 827$ mm	$P_2 = 787$ mm

Verdampfter Methylalkohol	47,80 g	
Unzersetzt übergegangener „	11,59 g; d. s. 24,25 %	
Zersetzter Methylalkohol	36,21 g; d. s. 75,75 %	
Gebildeter Formaldehyd	24,14 g; entspr. 25,75 g Methylalkohol	
$k_1 = 53{,}87$ %	$k_2 = 24{,}25$ %	$k_3 = 21{,}88$ %

Gasanalyse: 4,83 % CO_2; — % O_2; 5,52 % CO; 12,11 % H_2.

Wenn man die bisherigen Resultate graphisch darstellt, indem man die Kontakttemperaturen als Abscissen und die Ausbeuten in Prozenten als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, so erhält man untenstehendes Bild. Um die Verhältnisse klarer übersehen zu können, wurde für die einzelnen Versuche berechnet, in welchem Verhältnis die Menge des verdampften Methylalkohols zu der Menge des verfügbaren Sauerstoffes stand. Auf 1 g verdampften Methylalkohols kamen bei den einzelnen Versuchen folgende Mengen Sauerstoff in g:

Kurve I: 0,500; 0,512; 0,530; 0,559.

Kurve II: 0,431; 0,449; 0,466; 0,475.

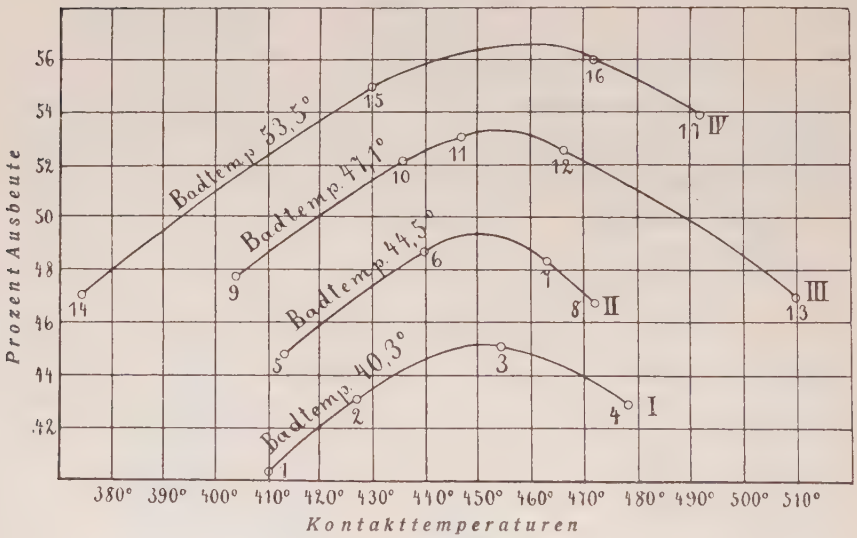

Fig. 4. **Ausbeutekurven.**

Kurve III: 0,392; 0,417; 0,416; 0,439; 0,462.

Kurve IV: 0,298; 0,340; 0,372; 0,387.

Aus dem Zahlenmaterial geht hervor, daß mit zunehmender Kontakttemperatur das Verhältnis Alkohol/Sauerstoff stetig kleiner, mit zunehmender Temperatur des verdampfenden Alkohols stetig

größer wird. Dies hat seinen Grund in der zunehmenden Luftgeschwindigkeit, mit deren Wachsen die Beladung der Luft mit Alkoholdampf immer unvollkommener stattfindet. Wenn auch nicht zu erwarten war, daß sich die Verhältnisse wesentlich ändern würden,

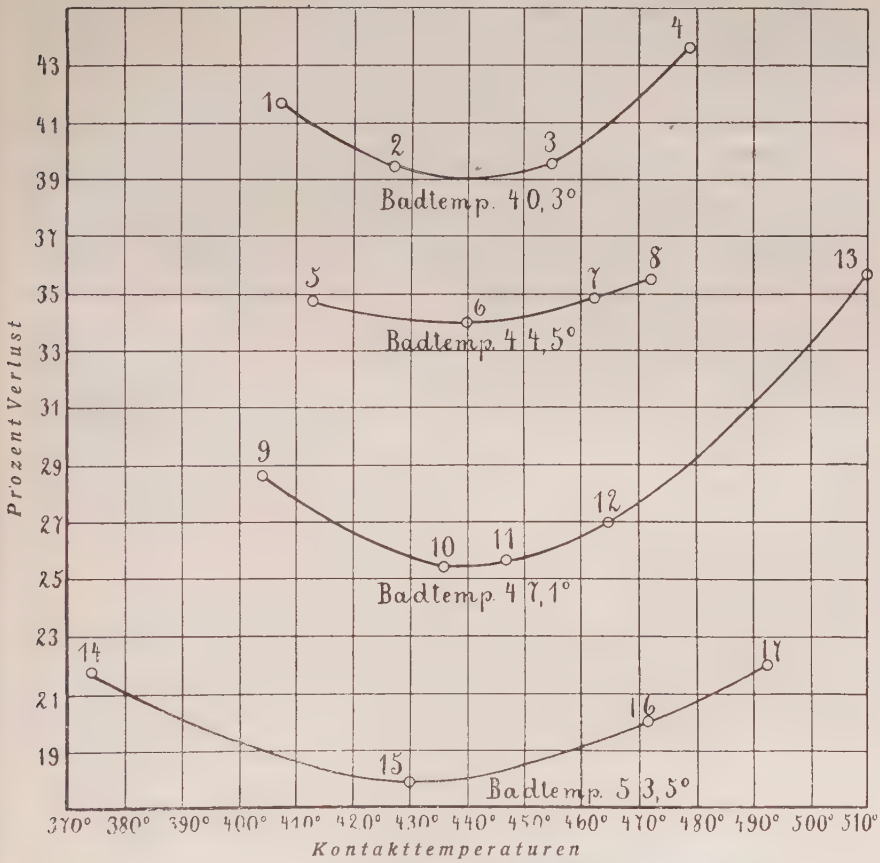

Fig. 5. **Verlustkurven.**

so war es doch im Interesse der Übersichtlichkeit wünschenswert, diesen sich geltend machenden Einfluß der Konzentrationsänderung zu beseitigen. Zu diesem Zwecke mußte die völlige Sättigung der Luft mit Alkoholdampf, wie sie der jeweilig herrschenden Bad-

temperatur entsprach, erreicht werden. Anstatt des einen Verdampfers wurden nun mehrere verwendet, die hintereinander geschaltet waren. Die Verbindungsstellen wurden gegen Abkühlung geschützt. Es wurde eine Reihe Versuche mit Luftgeschwindigkeiten angestellt, die den Verhältnissen der Kurve IV entsprachen. Die Zahl der Verdampfer mußte auf fünf vermehrt werden, bis völlige Sättigung der Luft auch bei größter Geschwindigkeit stattfand. Jetzt blieb das Verhältnis Alkohol/Sauerstoff auch bei wechselnder Luftgeschwindigkeit konstant. Unter diesen geregelten Verhältnissen wurde nochmals der Einfluß der Temperatur untersucht. Durch die Vermehrung der Verdampfer wurde außer der völligen Sättigung noch der weitere Vorteil erreicht, daß die durch die Verdampfung bewirkte Temperaturabnahme des Alkohols im letzten Verdampfer, wo die Menge des verdampfenden Alkohols nur unbedeutend war, auf ein Minimum herabsank. Man kann deshalb annehmen, daß die im verdampfenden Alkohol herrschende Temperatur mit der des Thermostaten, in dem sich die Verdampfer befanden, übereinstimmt.

Versuch 18.

Zimmertemperatur 18°	Barometerstand 746 mm	
Dauer des Versuchs 48 Min.	Volum der durchgeleiteten Luft 47,47 l	
Länge des Kontakts 90 mm	1 g Alkohol . . . . . 0,690 g O_2	
$T_1 = 37{,}4°$	$T_2 = 133°$	$T_3 = 385 \pm 3°$
$v = 0{,}989$ l	$p_1 = 28$ mm	$p_2 = 13$ mm
	$P_1 = 774$ mm	$P_2 = 759$ mm
Verdampfter Methylalkohol	19,48 g	
Unzersetzt übergegangener „	3,14 g; d. s. 16,12 %	
Zersetzter Methylalkohol	16,34 g; d. s. 83,88 %	
Gebildeter Formaldehyd	7,81 g; entspr. 8,33 g Methylalkohol	
$k_1 = 42{,}77$ %	$k_2 = 16{,}12$ %	$k_3 = 41{,}11$ %

Gasanalyse: 6,58 % CO_2; — % O_2; 6,29 % CO; 13,72 % H_2.

Versuch 19.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 753 mm
Dauer des Versuchs 39 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 56,52 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,690 g O_2

$T_1 = 37{,}4°$ $T_2 = 133°$ $T_3 = 440 \pm 3°$
$v = 1{,}449$ l $p_1 = 32$ mm $p_2 = 15$ mm
$P_1 = 785$ mm $P_2 = 768$ mm

Verdampfter Methylalkohol 23,45 g
Unzersetzt übergegangener „ 3,54 g; d. s. 15,10 %

Zersetzter Methylalkohol 19,91 g; d. s. 84,90 %
Gebildeter Formaldehyd 9,84 g; entspr. 10,50 g Methylalkohol

$k_1 = 44{,}76$ % $k_2 = 15{,}10$ % $k_3 = 40{,}14$ %

Gasanalyse: 6,54 % CO_2; — % O_2; 6,22 % CO; 14,30 % H_2.

Versuch 20.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 753 mm
Dauer des Versuchs 31 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 50,79 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,693 g O_2

$T_1 = 37{,}4°$ $T_2 = 132°$ $T_3 = 462 \pm 3°$
$v = 1{,}638$ l $p_1 = 33$ mm $p_2 = 18$ mm
$P_1 = 786$ mm $P_2 = 771$ mm

Verdampfter Methylalkohol 21,02 g
Unzersetzt übergegangener „ 3,17 g; d. s. 15,08 %

Zersetzter Methylalkohol 17,85 g; d s. 84,92 %
Gebildeter Formaldehyd 8,79 g; entspr. 9,38 g Methylalkohol

$k_1 = 44{,}61$ % $k_2 = 15{,}08$ % $k_3 = 40{,}31$ %

Gasanalyse: 6,50 % CO_2 — % O_2; 6,41 % CO; 14,74 % H_2.

Versuch 21.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 749 mm
Dauer des Versuchs 35 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 58,30 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,691 g O_2

$T_1 = 37{,}4°$ $T_2 = 132°$ $T_3 = 472 \pm 3°$
$v = 1{,}666$ l $p_1 = 35$ mm $p_2 = 19$ mm
$P_1 = 784$ mm $P_2 = 768$ mm

Verdampfter Methylalkohol 24,06 g
Unzersetzt übergegangener „ 3,52 g; d. s. 14,63 %

Zersetzter Methylalkohol 20,54 g; d. s. 85,37 %
Gebildeter Formaldehyd 10,03 g; entspr. 10,70 g Methylalkohol

$k_1 = 44{,}47$ % $k_2 = 14{,}63$ % $k_3 = 40{,}90$ %

Gasanalyse: 7,73 % CO_2; — % O_2; 5,58 % CO; 14,81 % H_2.

Versuch 22.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 748 mm
Dauer des Versuchs 56 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 51,69 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,579 g O_2

$T_1 = 39°$ $T_2 = 133°$ $T_3 = 373 \pm 3°$
$v = 0{,}923$ l $p_1 = 24$ mm $p_2 = 13$ mm
$P_1 = 772$ mm $P_2 = 761$ mm

Verdampfter Methylalkohol 25,04 g
Unzersetzt übergegangener „ 5,26 g; d. s. 21,01 %

Zersetzter Methylalkohol 19,78 g; d. s. 78,99 %
Gebildeter Formaldehyd 11,15 g; entspr. 11,89 g Methylalkohol

$k_1 = 47.50$ % $k_2 = 21{,}01$ % $k_3 = 31{,}49$ %

Gasanalyse: 6,73 % CO_2; — % O_2; 5,51 % CO; 13,49 % H_2.

Versuch 23.

Zimmertemperatur 18° Barometerstand 750 mm
Dauer des Versuchs 44 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 51,02 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,579 g O_2

$T_1 = 39°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 398 \pm 3°$
$v = 1{,}160$ l $p_1 = 36$ mm $p_2 = 16$ mm
$P_1 = 786$ mm $P_2 = 766$ mm

Verdampfter Methylalkohol 25,42 g
Unzersetzt übergegangener „ 5,07 g; d. s. 19,94 %

Zersetzter Methylalkohol 20,35 g; d. s. 80,06 %
Gebildeter Formaldehyd 11,59 g; entspr. 12,36 g Methylalkohol

$k_1 = 48{,}63$ % $k_2 = 19{,}94$ % $k_3 = 31{,}43$ %

Gasanalyse: 6,11 % CO_2; — % O_2; 6,05 % CO; 16,42 % H_2.

Versuch 24.

Zimmertemperatur 22° Barometerstand 755 mm
Dauer des Versuchs 38 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 63,85 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,579 g O_2

$T_1 = 39°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 450 \pm 3°$
$v = 1{,}680$ l $p_1 = 37$ mm $p_2 = 18$ mm
$P_1 = 792$ mm $P_2 = 773$ mm

Verdampfter Methylalkohol 30,92 g
Unzersetzt übergegangener „ 5,83 g; d. s. 18,85 %

Zersetzter Methylalkohol 25,09 g; d. s. 81,15 %
Gebildeter Formaldehyd 14,41 g; entspr. 15,37 g Methylalkohol

$k_1 = 49{,}71$ % $k_2 = 18{,}85$ % $k_3 = 31{,}44$ %

Gasanalyse: 8,33 % CO_2; — % O_2; 3,77 % CO; 15,49 % H_2.

Versuch 25.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 743 mm
Dauer des Versuchs 33 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 66,45 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,579 g O_2

$T_1 = 39°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 480 \pm 3°$
$v = 2{,}014$ l $p_1 = 38$ mm $p_2 = 21$ mm
$P_1 = 781$ mm $P_2 = 764$ mm

Verdampfter Methylalkohol 32,57 g
Unzersetzt übergegangener „ 6,29 g; d. s. 19,31 %

Zersetzter Methylalkohol 26,28 g; d. s. 80,69 %
Gebildeter Formaldehyd 14,91 g; entspr. 15,90 g Methylalkohol

$k_1 = 48{,}83$ % $k_2 = 19{,}31$ % $k_3 = 31{,}86$ %

Gasanalyse: 8,28 % CO_2; — % O_2; 4,09 % CO; 15,67 % H_2.

Versuch 26.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 750 mm
Dauer des Versuchs 26 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 42,67 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,459 g O_2

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 133°$ $T_3 = 396 \pm 3°$
$v = 1{,}641$ l $p_1 = 73$ mm $p_2 = 28$ mm
$P_1 = 823$ mm $P_2 = 778$ mm

Verdampfter Methylalkohol 28,00 g
Unzersetzt übergegangener „ 7,54 g; d. s. 26,93 %

Zersetzter Methylalkohol 20,46 g; d. s. 73,07 %
Gebildeter Formaldehyd 14,67 g; entspr. 15,65 g Methylalkohol

$k_1 = 55{,}89\ \%$ $k_2 = 26{,}93\ \%$ $k_3 = 17{,}18\ \%$

Gasanalyse: 4,98 % CO_2; — % O_2; 4,32 % CO; 12,10 % H_2.

Versuch 27.

Zimmertemperatur 18° Barometerstand 751 mm
Dauer des Versuchs 19 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 46,75 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,459 g O_2

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 445 \pm 3°$
$v = 2{,}461$ l $p_1 = 75$ mm $p_2 = 31$ mm
$P_1 = 826$ mm $P_2 = 782$ mm

Verdampfter Methylalkohol 30,90 g
Unzersetzt übergegangener „ 8,26 g; d. s. 26,73 %

Zersetzter Methylalkohol 22,64 g; d. s. 73,27 %
Gebildeter Formaldehyd 16,48 g; entspr. 17,99 g Methylalkohol

$k_1 = 56{,}89\ \%$ $k_2 = 26{,}73\ \%$ $k_3 = 16{,}38\ \%$

Gasanalyse: 4,76 % CO_2; — % O_2; 3,84 % CO; 16,23 % H_2.

Versuch 28.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 749 mm
Dauer des Versuchs 20 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 62,70 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,459 g O_2

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 486 \pm 3°$
$v = 3{,}135$ l $p_1 = 73$ mm $p_2 = 29$ mm
$P_1 = 822$ mm $P_2 = 778$ mm

Verdampfter Methylalkohol 40,96 g
Unzersetzt übergegangener „ 10,89 g; d. s. 26,59 %

Zersetzter Methylalkohol 30,07 g; d. s. 73,41 %
Gebildeter Formaldehyd 21,71 g; entspr. 23,16 g Methylalkohol

$k_1 = 56{,}54\ \%$ $k_2 = 26{,}59\ \%$ $k_3 = 16{,}87\ \%$

Gasanalyse: 4,73 % CO_2; — % O_2; 3,87 % CO; 10,70 % H_2.

Versuch 29.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 754 mm
Dauer des Versuchs 28 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 55,37 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,397 g O_2

$T_1 = 44°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 406 \pm 3°$
$v = 1{,}977$ l $p_1 = 78$ mm $p_2 = 34$ mm
$P_1 = 832$ mm $P_2 = 788$ mm

Verdampfter Methylalkohol 43,45 g
Unzersetzt übergegangener „ 13,52 g; d. s. 31,12 %

Zersetzter Methylalkohol 29,93 g; d. s. 68,88 %
Gebildeter Formaldehyd 22,40 g; entspr. 23,89 g Methylalkohol

$k_1 = 54{,}99$ % $k_2 = 31{,}12$ % $k_3 = 13{,}89$ %

Gasanalyse: 3,84 % CO_2; — % O_2; 4,26 % CO; 11,93 % H_2.

Versuch 30.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 755 mm
Dauer des Versuchs 18 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 50,14 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,398 g O_2

$T_1 = 44°$ $T_2 = 133°$ $T_3 = 441 \pm 3°$
$v = 2{,}786$ l $p_1 = 77$ mm $p_2 = 36$ mm
$P_1 = 832$ mm $P_2 = 791$ mm

Verdampfter Methylalkohol 38,36 g
Unzersetzt übergegangener „ 11,77 g; d. s. 30,68 %

Zersetzter Methylalkohol 26,59 g; d. s. 69,32 %
Gebildeter Formaldehyd 19,99 g; entspr. 21,32 g Methylalkohol

$k_1 = 55{,}59$ % $k_2 = 30{,}68$ % $k_3 = 13{,}73$ %

Gasanalyse: 2,79 % CO_2; — % O_2; 5,33 % CO; 12,31 % H_2.

Versuch 31.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 753 mm
Dauer des Versuchs 12 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 45,73 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,397 g O_2

$T_1 = 44°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 498 \pm 3°$
$v = 3{,}811$ l $p_1 = 78$ mm $p_2 = 33$ mm
$P_1 = 831$ mm $P_2 = 786$ mm

Verdampfter Methylalkohol 34,91 g

Unzersetzt übergangener „ 10,50 g; d. s. 30,08 %

Zersetzter Methylalkohol 24,41 g; d. s. 69,92 %

Gebildeter Formaldehyd 18,11 g; entspr. 19,32 g Methylalkohol

$k_1 = 55{,}34$ % $k_2 = 30{,}08$ % $k_3 = 14{,}58$ %

Gasanalyse: 4,60 % CO_2; — % O_2; 4,38 CO; 13,11 % H_2.

Versuch 32.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 748 mm

Dauer des Versuchs 14 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 35,72 l

Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,314 g O_2

$T_1 = 46{,}2°$ $T_2 = 133°$ $T_3 = 386 \pm 3°$

$v = 2{,}551$ l $p_1 = 73$ mm $p_2 = 26$ mm

$P_1 = 821$ mm $P_2 = 774$ mm

Verdampfter Methylalkohol 34,18 g

Unzersetzt übergegangener „ 12,05 g; d. s. 35,25 %

Zersetzter Methylalkohol 22,13 g; d. s. 64,75 %

Gebildeter Formaldehyd 16,74 g; entspr. 17,86 g Methylalkohol

$k_1 = 52{,}24$ % $k_2 = 35{,}25$ % $k_3 = 12{,}51$ %

Gasanalyse: 4,11 % CO_2; — % O_2; 2,14 %; 10,76 % H_2.

Versuch 33.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 750 mm

Dauer des Versuchs 9 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 28,29 l

Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . 0,315 g O_2

$T_1 = 46{,}2°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 445 \pm 3°$

$v = 3{,}143$ l $p_1 = 79$ mm $p_2 = 33$ mm

$P_1 = 829$ mm $P_2 = 783$ mm

Verdampfter Methylalkohol 26,89 g

Unzersetzt übergegangener „ 9,35 g; d. s. 34,77 %

Zersetzter Methylalkohol 17,54 g; d. s. 65,23 %

Gebildeter Formaldehyd 13,37 g; entspr. 14,25 g Methylalkohol

$k_1 = 53{,}01$ % $k_2 = 34{,}77$ % $k_3 = 12{,}22$ %

Gasanalyse: 4,05 % CO_2; — % O_2; 1,93 % CO; 10,75 % H_2.

Versuch 34.

Zimmertemperatur 18°	Barometerstand 749 mm
Dauer des Versuchs 13 Min.	Volum der durchgeleiteten Luft 37,26 l
Länge des Kontakts 90 mm	1 g Alkohol . . . . . 0,296 g O_2

$T_1 = 47{,}3°$ $T_2 = 138°$ $T_3 = 410 \pm 3°$

$v = 2{,}866$ l $p_1 = 78$ mm $p_2 = 32$ mm

$P_1 = 827$ mm $P_2 = 781$ mm

Verdampfter Methylalkohol 38,23 g

Unzersetzt übergegangener „ 14,10 g; d. s. 36,88 %

Zersetzter Methylalkohol 24,13 g; d. s. 63,12 %

Gebildeter Formaldehyd 18,41 g; entspr. 19,64 g Methylalkohol

$k_1 = 51{,}36$ % $k_2 = 36{,}88$ % $k_3 = 11{,}76$ %

Gasanalyse: 4,23 % CO_2; — % O_2; 2,01 % CO; 10,91 % H_2.

Wurde der Alkohol bei noch höherer Temperatur verdampft und dadurch die O_2-Konzentration des Dampfgemisches weiter erniedrigt, so reichte die Reaktionswärme des Prozesses nicht mehr hin, den Kontaktkörper auf die für Erzielung bester Ausbeuten nötige Temperatur zu erhitzen.

Graphische Darstellung der Versuche 18—34.

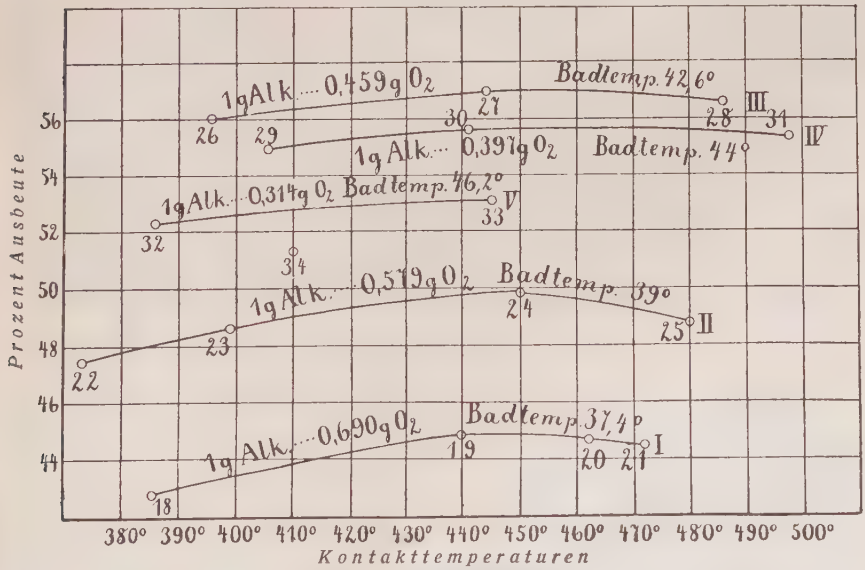

Fig. 6. **Ausbeutekurven.**

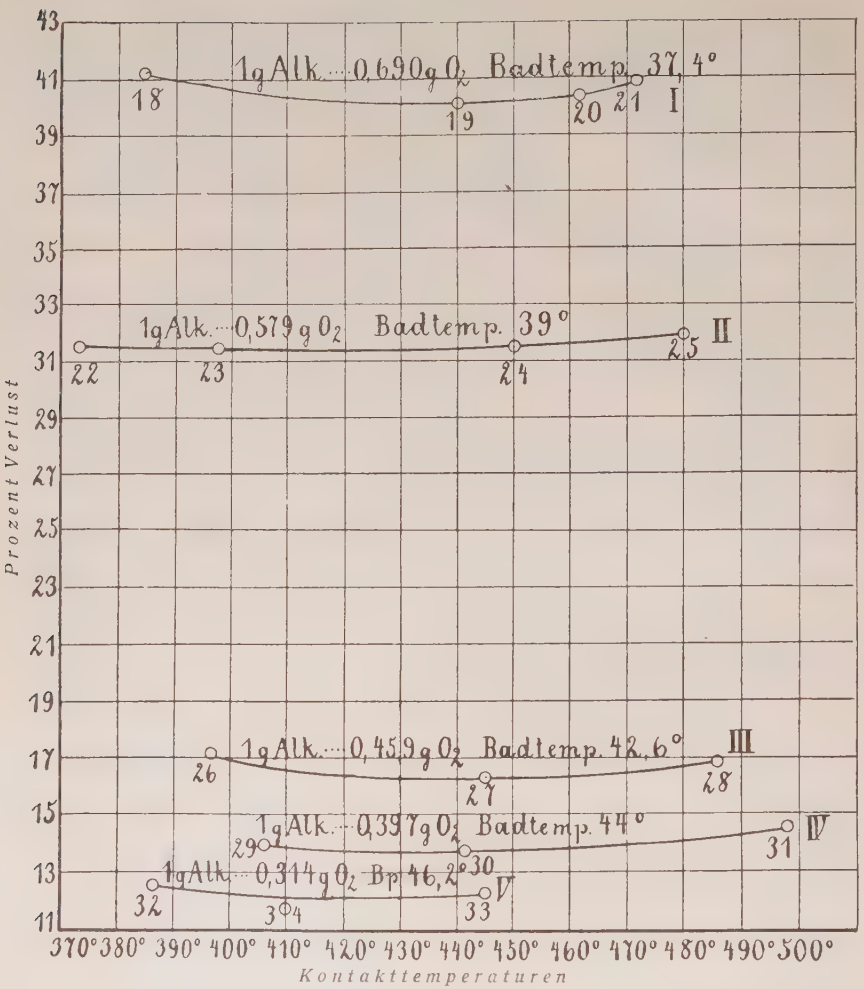

Fig. 7. **Verlustkurven.**

Die einzelnen Kurven, für die das Verhältnis Luft/Alkohol konstant ist, versinnbildlichen die Abhängigkeit 1. der Ausbeute, 2. des Verlustes von der Kontakttemperatur. Die Ausbeuten nehmen zunächst mit steigender Temperatur des Kontakts zu, erreichen dann ein Maximum und nehmen wieder ab mit weiter steigender Temperatur.

Wenn man sich den Reaktionsverlauf vergegenwärtigt, so könnte man dieses Ergebnis folgendermaßen deuten: Die Reaktionsgeschwindigkeit der Formaldehydbildung nimmt mit steigender Temperatur zu. Daher die wachsenden Ausbeuten. Die Geschwindigkeit der der Hauptreaktion parallel verlaufenden sekundären Zersetzungsreaktion

$$CH_2O = CO + H_2$$

nimmt bei ungefähr 450° Werte an, daß die infolge der Steigerung der Temperatur eingetretene Mehrausbeute an Aldehyd gerade kompensiert wird. In diesem Punkte liegt das Kurvenmaximum. Steigt die Kontakttemperatur noch höher, so überwiegt infolge weiteren Anwachsens der Geschwindigkeit der Nebenreaktion der diese Reaktion eingehende Anteil des Formaldehyds über die gleichzeitig eingetretene Zunahme der Ausbeute. Diese Verhältnisse werden durch den absteigenden Ast der Kurve versinnbildlicht.

Bei Betrachtung der Verlustkurven kommt man zu folgendem Ergebnis: Die k_3-Werte fallen mit steigender Kontakttemperatur, erreichen ein Minimum und steigen mit weiter zunehmender Temperatur wieder an. Die Verlustminima liegen bei derselben Temperatur wie die Ausbeutemaxima. Dabei spielt offenbar die Geschwindigkeit des Gasstromes eine wesentliche Rolle. Bei niedrigen Temperaturen, etwa 400°, findet nämlich infolge der langsamen Gasgeschwindigkeit eine langdauernde Berührung von Gasgemisch und Kontakt statt, wodurch die Nebenreaktion mehr in den Vordergrund tritt. Bei steigender Temperatur wird die Gasgeschwindigkeit größer, die Dauer der Berührung entsprechend kürzer. Bei noch höherer Kontakttemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenreaktion so groß, daß trotz beschleunigter Gasgeschwindigkeit der Grad der Zersetzung zunimmt. Dieses letztere Stadium beginnt in dem Temperaturpunkt, in dem die Ausbeutekurve ihr Maximum und die Verlustkurve ihr Minimum erreicht. Dieses Optimum der Temperatur liegt bei etwa 450°.

II. Einfluß der Konzentration.

Der Einfluß der Konzentration kommt schon in den bisherigen Versuchen zum Ausdruck. Die einzelnen Versuche sind aber in Bezug auf Konzentration nicht direkt vergleichbar, weil die notwendige Voraussetzung der übereinstimmenden Temperaturen nicht zutrifft. Es wurde deshalb eine Reihe Versuche unternommen, bei denen von vornherein für gleiche Temperatur gesorgt wurde. Die Resultate geben dann direkt den reinen Einfluß der Konzentration an. Die aus den bisherigen Kurven durch Interpolation ermittelten Werte ordnen sich gut in die Konzentrationskurve ein.

Bei den folgenden Versuchen war 1. die Temperatur des Kontakts, 2. die Länge des Kontakts konstant zu halten. Das Verhältnis Alkohol-Luft wurde dadurch geändert, daß man den Alkohol bei verschiedenen Temperaturen verdampfte. Die Versuche wurden für die Kontakttemperaturen 396° und 440° ausgeführt. Die hier eingehaltenen Bedingungen gelten auch für den Versuch 26.

Versuch 35.

Zimmertemperatur 19° — Barometerstand 759 mm
Dauer des Versuchs 42 Min. — Volum der durchgeleiteten Luft 67,12 l
Länge des Kontakts 90 mm — 1 g Alkohol . . . . . 0,579 g O_2

$T_1 = 39°$	$T_2 = 135°$	$T_3 = 440 \pm 3°$
$v = 1{,}598$ l	$p_1 = 40$ mm	$p_2 = 19$ mm
	$P_1 = 799$ mm	$P_2 = 778$ mm

Verdampfter Methylalkohol 33,88 g
Unzersetzt übergegangener „ 6,32 g; d. s. 18,65 %

Zersetzter Methylalkohol 27,56 g; d. s. 81,35 %
Gebildeter Formaldehyd 15,78 g; entspr. 16,83 g Methylalkohol

$k_1 = 49{,}68$ % $k_2 = 18{,}65$ % $k_3 = 31{,}67$ %

Gasanalyse: 8,43 % CO_2; — % O_2; 3,87 % CO; 15,80 % H_2.

Versuch 36.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 754 mm
Dauer des Versuchs 27 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 62,93 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,459 g O_2

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 133°$ $T_3 = 440 \pm 3°$
$v = 2{,}331$ l $p_1 = 78$ mm $p_2 = 36$ mm
$P_1 = 832$ mm $P_2 = 790$ mm

Verdampfter Methylalkohol 41,46 g
Unzersetzt übergegangener „ 12,01 g; d. s. 28,97 %

Zersetzter Methylalkohol 29,45 g; d. s. 71,03 %
Gebildeter Formaldehyd 22,10 g; entspr. 23,57 g Methylalkohol

$k_1 = 53{,}30$ % $k_2 = 28{,}97$ % $k_3 = 17{,}73$ %

Gasanalyse: 3,22 % CO_2; — % O_2; 5,08 % CO; 10,94 % H_2.

Versuch 37.

Zimmertemperatur 23° Barometerstand 744 mm
Dauer des Versuchs 19 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 51,38 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,397 g O_2

$T_1 = 44°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 440 \pm 3°$
$v = 2{,}704$ l $p_1 = 77$ mm $p_2 = 35$ mm
$P_1 = 821$ mm $P_2 = 779$ mm

Verdampfter Methylalkohol 38,36 g
Unzersetzt übergegangener „ 11,80 g; d. s. 30,76 %

Zersetzter Methylalkohol 26,56 g; d. s. 69,24 %
Gebildeter Formaldehyd 19,98 g; entspr. 21,31 g Methylalkohol

$k_1 = 55{,}56$ % $k_2 = 30{,}76$ % $k_3 = 13{,}68$ %

Gasanalyse: 2,75 % CO_2; — % O_2; 5,26 % CO; 11,18 % H_2.

Versuch 38.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 760 mm
Dauer des Versuchs 46 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 52,55 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,579 g O_2

$T_1 = 39°$ $T_2 = 136°$ $T_3 = 396 \pm 3°$
$v = 1{,}142$ l $p_1 = 38$ mm $p_2 = 18$ mm
$P_1 = 798$ mm $P_2 = 778$ mm

Verdampfter Methylalkohol	26,41 g	
Unzersetzt übergegangener „	4,96 g; d. s. 18,78 %	
Zersetzter Methylalkohol	21,45 g; d. s. 81,22 %	
Gebildeter Formaldehyd	11,98 g; entspr. 12,78 g Methylalkohol	
$k_1 = 48{,}39$ %	$k_2 = 18{,}78$ %	$k_3 = 32{,}83$ %

Gasanalyse: 9,68 % CO_2; — % O_2; 3,04 % CO; 16,24 % H_2.

Versuch 39.

Zimmertemperatur 23°	Barometerstand 743 mm	
Dauer des Versuchs 26 Min.	Volum der durchgeleiteten Luft 48,59 l	
Länge des Kontakts 90 mm	1 g Alkohol . . . . . 0,397 g O_2	
$T_1 = 44°$	$T_2 = 135°$	$T_3 = 396 \pm 3°$
$v = 1{,}869$ l	$p_1 = 76$ mm	$p_2 = 36$ mm
	$P_1 = 819$ mm	$P_2 = 779$ mm
Verdampfter Methylalkohol	36,19 g	
Unzersetzt übergegangener „	11,35 g; d. s. 31,36 %	
Zersetzter Methylalkohol	24,84 g; d. s. 68,64 %	
Gebildeter Formaldehyd	18,56 g; entspr. 19,80 g Methylalkohol	
$k_1 = 54{,}70$ %	$k_2 = 31{,}36$ %	$k_3 = 13{,}94$ %

Gasanalyse: 5,16 % CO_2; — % O_2; 2,95 % CO; 11,88 % H_2.

Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Ausbeute und des Verlustes von der Konzentration des Alkohol-Luft-Gemisches:

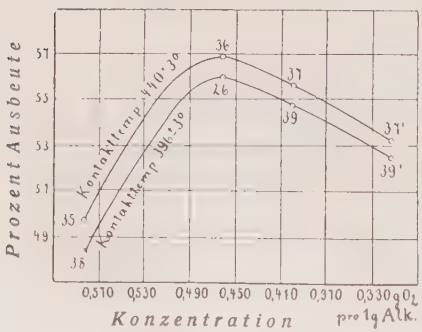

Fig. 8. **Ausbeutekurven.**

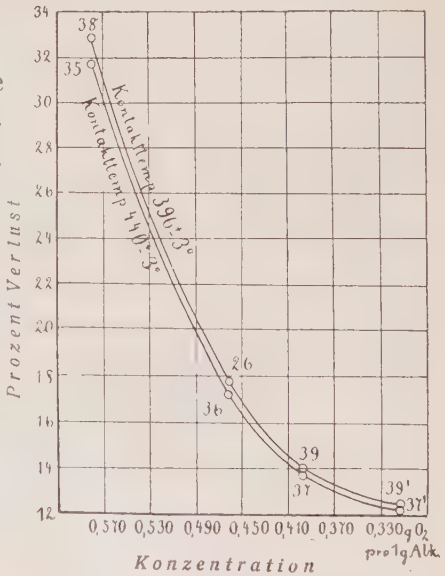

Fig. 9. **Verlustkurven.**

Die Ordinaten der Punkte 37' und 39' sind durch Interpolation aus den Kurven auf S. 35 und 36 ermittelt worden. Die prozentischen Ausbeuten, resp. Verluste sind wieder als Ordinaten, die Konzentrationen des Luft-Alkohol-Gemisches als Abscissen eingetragen.

Mit steigender Alkoholkonzentration werden die Ausbeuten zunächst größer, erreichen ein Maximum und nehmen dann bei weiter wachsender Alkoholkonzentration wieder ab. Man muß sich diese Tatsache in folgender Weise deuten. Bei niedriger Alkoholkonzentration und entsprechend hoher Sauerstoffkonzentration findet teilweise eine vollständige Verbrennung des Alkohols statt, wodurch die Ausbeute beeinträchtigt wird. Mit steigender Alkoholkonzentration treten diese Verluste zurück, bis schließlich eine Konzentration erreicht wird, bei der der vorhandene Sauerstoff nicht mehr hinreicht. Dann wächst der Prozentsatz des unzersetzt übergehenden Alkohols, wodurch die Ausbeute sinkt. Das Optimum der Konzentration ist für die maximale Ausbeute 0,459 g O_2 auf 1 g Alkohol, für den minimalen Verlust ca. 0,314 g O_2 auf 1 g Alkohol.

III. Einfluß der Länge des Katalysators.

Man muß annehmen, daß sich die Reaktion zwischen zwei Phasen in der Trennungsfläche der beiden heterogenen Gebilde abspielt. Nach dieser Auffassung muß man bei konstanter Konzentration der sich umsetzenden Stoffe die umgesetzten Mengen der Größe dieser Trennungsfläche proportional setzen. Diese trennende Fläche ist im vorliegenden Falle die Oberfläche des Katalysators, in der sich die feste Phase, die Kontaktmasse, mit der Gasphase, dem Luft-Alkohol-Gemisch, berührt. Die Konzentration der sich umsetzenden Stoffe nimmt aber während des Durchganges durch den Kontaktkörper ständig ab, während gleichzeitig die Temperatur fortschreitend sinkt. In den Zonen tieferer Temperatur wird demnach der Reaktionsverlauf ein anderer sein. Aus diesem Grunde wird die Länge des Kataly-

sators eine Rolle spielen. In den folgenden Versuchen ist der Einfluß der Katalysatorlänge untersucht worden.

Versuch 40.

Zimmertemperatur 18° Barometerstand 746 mm
Dauer des Versuchs 22 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 56,55 l
Länge des Kontakts 53 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,459 g O_2

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 136°$ $T_3 = 455 \pm 3°$
$v = 2{,}570$ l $p_1 = 72$ mm $p_2 = 34$ mm
$P_1 = 818$ mm $P_2 = 780$ mm

Verdampfter Methylalkohol 37,04 g
Unzersetzt übergegangener „ 10,24 g; d. s. 27,65 %

Zersetzter Methylalkohol 26,80 g; d. s. 72,35 %
Gebildeter Formaldehyd 19,84 g; entspr. 21,16 g Methylalkohol

$k_1 = 57{,}14$ % $k_2 = 27{,}65$ % $k_3 = 15{,}21$ %

Gasanalyse: 4,67 % CO_2; — % O_2; 3,53 % CO; 9,90 % H_2.

Versuch 41.

Zimmertemperatur 24° Barometerstand 739 mm
Dauer des Versuchs 22 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 57,30 l
Länge des Kontakts 105 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,460 g O_2

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 136°$ $T^3 = 455 \pm 3°$
v 2,605 l $p_1 = 75$ mm $p_2 = 32$ mm
$P_1 = 814$ mm $P_2 = 771$ mm.

Verdampfter Methylalkohol 36,51 g
Unzersetzt übergegangener „ 10,18 g; d s. 27,87 %

Zersetzter Methylalkohol 26,33 g; d. s. 72,13 %
Gebildeter Formaldehyd 18,70 g; entspr. 19,95 % Methylalkohol

$k_1 = 54{,}63$ % $k_2 = 27{,}87$ % $k_3 = 17{,}50$ %

Gasanalyse: 4,65 % CO_2; — % O_2; 3,16 % CO; 10,24 % H_2.

Versuch 42.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 748 mm
Dauer des Versuchs 23 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 60,75 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,459 g O_2

$T_1 = 42{,}6°$	$T_2 = 135°$	$T_3 = 455 \pm 3°$
$v = 2{,}637$ l	$p_1 = 73$ mm	$p_1 = 33$ mm
	$P_1 = 821$ mm	$P_2 = 781$ mm

Verdampfter Methylalkohol 39,50 g

Unzersetzt übergegangener „ 10,51 g; d. s. 26,62 %

Zersetzter Methylalkohol 28,99 g; d. s. 73,38 %

Gebildeter Formaldehyd 21,09 g; entspr. 22,50 g Methylalkohol

$k_1 = 56{,}95$ % $k_2 = 26{,}62$ % $k_3 = 16{,}43$ %

Gasanalyse: 5,42 % CO_2; — % O_2; 3,37 % CO; 11,44 % H_2.

Versuch 43.

Zimmertemperatur 22° Barometerstand 746 mm

Dauer des Versuchs 22 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 58,46 l

Länge des Kontakts 70 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,459 g O_2

$T_1 = 42{,}6°$	$T_2 = 134°$	$T_3 = 455 \pm 3°$
$v = 2{,}669$ l	$p_1 = 74$ mm	$p_2 = 33$ mm
	$P_1 = 820$ mm	$P_2 = 779$ mm

Verdampfter Methylalkohol 37,83 g

Unzersetzt übergegangener „ 10,00 g; d. s. 26,43 %

Zersetzter Methylalkohol 27,83 g; d. s. 73,57 %

Gebildeter Formaldehyd 20,59 g; entspr. 21,96 g Methylalkohol

$k_1 = 58{,}06$ % $k_2 = 26{,}43$ % $k_3 = 15{,}51$ %

Gasanalyse: 4,46 % CO_2; — % O_2; 4,16 % CO; 11,49 % H_2.

Graphische Darstellung

der Versuche 40—43: die Ordinaten der Kurvenpunkte stellen wieder die prozentischen Ausbeuten, resp. Verluste, die Abscissen die Länge des Kontakts in mm dar:

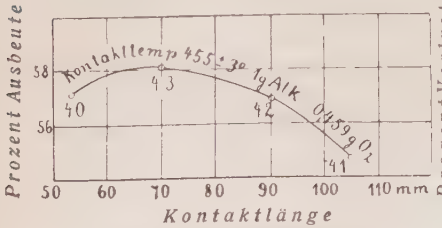

Fig. 10. **Ausbeutekurve.**

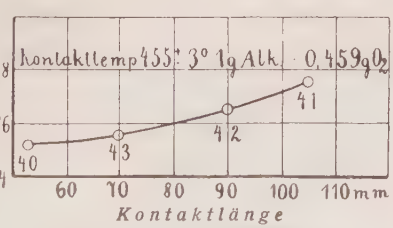

Fig. 11. **Verlustkurve.**

Dem Kurvenmaximum der Ausbeutekurve entspricht eine Länge des Kontakts von 70 mm. Die bei kürzerem Kontakt geringeren Ausbeuten sind offenbar darauf zurückzuführen, daß dann ein Teil des Alkohols übergeht, ohne in die Reaktion eingetreten zu sein, während die bei Verlängerung des Kontakts erfolgende Abnahme der Ausbeute so erklärt werden muß, daß infolge zu langer Berührung von Kontakt und Gasgemisch die Nebenreaktion wieder in den Vordergrund tritt.

Aus der Verlustkurve geht hervor, daß mit wachsender Länge des Kontakts die Verluste beständig größer werden.

Nach Abschluß dieser Versuche mit Silberkontakt schien es wünschenswert, unter Einhaltung des ermittelten Optimums der Bedingungen eine Reihe Versuche mit Kupferkontakt anzustellen, um auf Grund einheitlicher Versuchsbedingungen sich ein Urteil über die spezifische Kontaktwirkung der beiden Katalysatoren bilden zu können. Bei den folgenden Versuchen wurde die Silberspirale durch eine Kupferspirale von denselben Dimensionen ersetzt. Im übrigen wurde nichts geändert.

Versuch 44.

Zimmertemperatur 19° — Barometerstand 745 mm

Dauer des Versuchs 10 Min. — Volum der durchgeleiteten Luft 26,75 l

Länge des Kontakts 90 mm — 1 g Alkohol . . . . . 0,314 g O_2

$T_1 = 46{,}2°$	$T_2 = 132°$	$T_3 = 443 \pm 3°$
$v = 2{,}675$ l	$p_1 = 78$ mm	$p_2 = 38$ mm
	$P_1 = 823$ mm	$P_2 = 783$ mm

Verdampfter Methylalkohol 25,66 g

Unzersetzt übergegangener „ 7,90 g; d. s. 30,78 %

Zersetzter Methylalkohol 17,76 g; d. s. 69,22 %

Gebildeter Formaldehyd 13,23 g; entspr. 14,11 g Methylalkohol

$k_1 = 54{,}98$ %	$k_2 = 30{,}78$ %	$k_3 = 14{,}24$ %

Gasanalyse: 4,58 % CO_2; — % O_2; 2,36 % CO; 10,47 % H_2.

Versuch 45.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 742 mm
Dauer des Versuchs 10 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 24,15 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,315 g O_2

$T_1 = 46{,}2°$ $T_2 = 132°$ $T_3 = 394 \pm 3°$
$v = 2{,}415$ l $p_1 = 76$ mm $p_2 = 29$ mm
$P_1 = 818$ mm $P_2 = 771$ mm

Verdampfter Methylalkohol 22,80 g
Unzersetzt übergegangener „ 7,41 g; d. s. 32,50 %

Zersetzter Methylalkohol 15,39 g; d. s. 67,50 %
Gebildeter Formaldehyd 11,53 g; entspr. 12,30 g Methylalkohol

$k_1 = 53{,}94$ % $k_2 = 32{,}50$ % $k_3 = 13{,}56$ %

Gasanalyse: 4,56 % CO_2 — % O_2; 2,15 % CO; 11,75 % H_2.

Versuch 46.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 753 mm
Dauer des Versuchs 20 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 47,44 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,458 g O_2

$T_1 = 42{,}7°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 452 \pm 3°$
$v = 2{,}372$ l $p_1 = 73$ mm $p_2 = 27$ mm
$P_1 = 826$ mm $P_2 = 780$ mm

Verdampfter Methylalkohol 31,19 g
Unzersetzt übergegangener „ 8,47 g; d. s. 27,16 %

Zersetzter Methylalkohol 22,72 g; d. s. 72,84 %
Gebildeter Formaldehyd 16,20 g; entspr. 17,28 g Methylalkohol

$k_1 = 55{,}40$ % $k_2 = 27{,}16$ % $k_3 = 17{,}44$ %

Gasanalyse: 5,40 % CO_2; — % O_2; 2,11 % CO; 11,60 % H_2.

Versuch 47.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 750 mm
Dauer des Versuchs 21 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 36,63 l
Länge des Kontakts 90 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,458 g O_2

$T_1 = 42{,}7°$ $T_2 = 137°$ $T_3 = 394 \pm 3°$
$v = 1{,}744$ l $p_1 = 70$ mm $p_2 = 24$ mm
$P_1 = 820$ mm $P_2 = 774$ mm

Verdampfter Methylalkohol	23,83 g	
Unzersetzt übergegangener „	7,26 g; d. s. 30,47 %	
Zersetzter Methylalkohol	16,57 g; d. s. 69,53 %	
Gebildeter Formaldehyd	12,03 g; entspr. 12,83 g Methylalkohol	
$k_1 = 53{,}83$ %	$k_2 = 30{,}47$ %	$k_3 = 15{,}70$ %

Gasanalyse: 4,53 % CO_2; — % O_2; 2,59 % CO; 10,82 % H_2.

Die Resultate zeigen, daß die mit Kupfer erreichten Werte denen, die mit Silber erzielt wurden, sehr nahe kommen, diese aber nicht erreichen.

Da möglicherweise die Konzentrationsverhältnisse beim Kupfer einen anderen Einfluß ausüben konnten als beim Silber, so wurde dieser Einfluß untersucht. Bei den Versuchen 45 und 47 herrschte dieselbe Kontakttemperatur 394 $\pm$ 3°. In den Resultaten kommt infolgedessen, weil die übrigen Bedingungen ungeändert blieben, der Einfluß der Konzentration schon zum Ausdruck. Bei Versuch 45 kommt auf 1 g Alkohol 0,315 g O_2, bei Versuch 47 auf 1 g Alkohol 0,458 g O_2.

Beim nächsten Versuch wurde der Alkohol bei 40,4° verdampft. Die Konzentration betrug 0,492 g O_2 auf 1 g Alkohol.

Versuch 48.

Zimmertemperatur 21°	Barometerstand 742 mm	
Dauer des Versuchs 23 Min.	Volum der durchgeleiteten Luft 30,91 l	
Länge des Kontakts 90 mm	1 g Alkohol . . . . . 0,492 g O_2	
$T_1 = 40{,}4°$	$T_2 = 133°$	$T_3 = 394 \pm 3°$
$v = 1{,}344$ l	$p_1 = 57$ mm	$p_2 = 23$ mm
	$P_1 = 799$ mm	$P_2 = 765$ mm
Verdampfter Methylalkohol	18,24 g	
Unzersetzt übergegangener „	5,42 g; d. s. 29,74 %	
Zersetzter Methylalkohol	12,82 g; d. s. 70,26 %	
Gebildeter Formaldehyd	9,09 g; entspr. 9,70 g Methylalkohol	
$k_1 = 53{,}16$ %	$k_2 = 29{,}74$ %	$k_3 = 17{,}10$ %

Gasanalyse: 4,85 % CO_2; — % O_2; 4,13 % CO; 14,85 % H_2.

Den durch die Versuche 45, 47 und 48 untersuchten Einfluß der Konzentration stellen die folgenden Kurvenbilder graphisch dar:

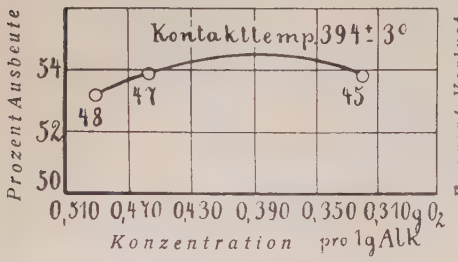

Fig. 12. **Ausbeutekurve.**

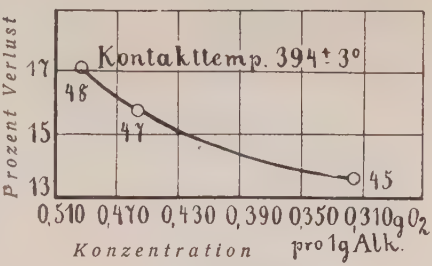

Fig. 13. **Verlustkurve.**

Das Maximum der Ausbeute wird mit Kupfer bei der Konzentration von ca. 1 g Alkohol auf 0,390 g O_2 erreicht, das Minimum des Verlustes bei der Konzentration 1 g Alkohol auf ca. 0,315 g O_2. Es erübrigt nur noch, den Einfluß der Kontaktlänge für Kupfer zu untersuchen. Dabei wurden die Bedingungen des Versuches 44 gewählt mit Abänderung der Kontaktlänge.

Versuch 49.

Zimmertemperatur 18° — Barometerstand 752 mm
Dauer des Versuchs 11 Min. — Volum der durchgeleiteten Luft 39,44 l
Länge des Kontakts 70 mm — 1 g Alkohol . . . . . 0,315 g O_2

$T_1 = 46{,}2°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 443 \pm 3°$
$v = 2{,}713$ l $p_1 = 78$ mm $p_2 = 31$ mm
$P_1 = 830$ mm $P_2 = 783$ mm

Verdampfter Methylalkohol 28,75 g
Unzersetzt übergegangener „ 9,17 g; d. s. 31,89 %

Zersetzter Methylalkohol 19,58 g; d. s. 68,11 %
Gebildeter Formaldehyd 14,67 g; entspr. 15,64 g Methylalkohol

$k_1 = 54{,}41$ % $k_2 = 31{,}89$ % $k_3 = 13{,}70$ %

Gasanalyse: 4,02 % CO_2; — % O_2; 2,57 % CO; 10,55 % H_2.

Versuch 50.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 748 mm

Dauer des Versuchs 17 Min. Volum der durchgeleiteten Luft 48,25 l

Länge des Kontakts 100 mm 1 g Alkohol . . . . . 0,314 g O_2

$T_1 = 46{,}2°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 443 \pm 3°$

$v = 3{,}019$ l $p_1 = 77$ mm $p_2 = 30$ mm

$P_1 = 825$ mm $P_2 = 778$ mm

Verdampfter Methylalkohol 34,84 g

Unzersetzt übergegangener „ 10,72 g; d. s. 30,76 %

Zersetzter Methylalkohol 24,12 g; d. s. 69,24 %

Gebildeter Formaldehyd 17,71 g; entspr. 18,89 g Methylalkohol

$k_1 = 54{,}22$ % $k_2 = 30{,}76$ % $k_3 = 15{,}02$ %

Gasanalyse: 5,20 % CO_2; — % O_2; 2,91 % CO; 12,71 % H_2.

Stellt man den Einfluß der Kontaktlänge auf Ausbeute und Verlust graphisch dar, so erhält man folgende Bilder:

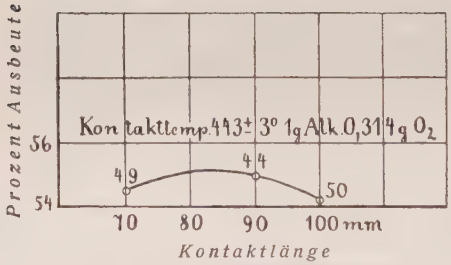

Fig. 14. **Ausbeutekurve.**

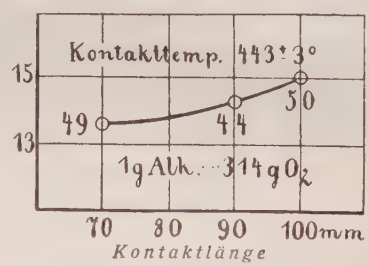

Fig. 15. **Verlustkurve.**

Das Optimum der Kontaktlänge liegt für die Ausbeute bei ungefähr 85 mm, für den Verlust bei ca. 70 mm.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Resultate mit Silber etwas besser sind als mit Kupfer. Das Konzentrationsoptimum der Ausbeute liegt für Kupfer bei etwa 0,390 g O_2 auf 1 g Alkohol, beim Silber dagegen bei 0,459 g auf 1 g Alkohol. Das Konzentrationsoptimum für minimalen Verlust ist bei beiden Katalysatoren das gleiche, nämlich 0,315 g O_2 auf 1 g Alkohol. Das Optimum der Kontaktlänge für die Ausbeute liegt beim Kupfer bei 85 mm, beim Silber bei 70 mm.

Betrachtung der gasanalytischen Ergebnisse.

Die den Kontaktraum verlassenden Gase enthielten immer CO_2, CO und H_2, in keinem Falle O_2. Dies hat den Anschein, als ob nicht genügend Sauerstoff vorhanden gewesen sei. Dieser Auffassung widersprechen die Resultate von Versuch 18—25, nach welchen mit zunehmender Sauerstoffkonzentration die Ausbeuten abnehmen. Die hohe Wasserstoffkonzentration und die geringe Kohlenoxydkonzentration kann man nur erklären durch die Annahme, daß die Geschwindigkeit der Reaktion

$$2\ CO + O_2 = 2\ CO_2$$

bei der herrschenden Temperatur viel größer ist als die der Reaktion

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O.$$[1])

Infolgedessen gelangt der größte Teil des gebildeten Kohlenoxyds zur Verbrennung, während der Wasserstoff nur zum geringsten Teile eine Oxydation erleidet.

Wenn das Auftreten des freien Wasserstoffs nur auf Zersetzung gemäß der Gleichung

$$CH_2O = CO + H_2$$

zurückzuführen wäre, so müßte man äquivalente Mengen CO und H_2 erwarten. Da das Kohlenoxyd zum größten Teil verbrennt, so müßte, dem Volumen nach, soviel H_2 vorhanden sein, als das Gesamtvolumen von CO_2 und CO beträgt. Da gleichzeitig eine teilweise Verbrennung des Wasserstoffes stattfindet, so würde die vorhandene Menge freien Wasserstoffs hinter dem theoretischen Wert zurückbleiben. Tatsächlich wurde aber in allen Fällen erheblich mehr Wasserstoff gefunden, als der einfachen Beziehung nach obiger Gleichung entspricht. Der Überschuß an H_2 muß aus einer anderen Reaktion herrühren. Als solche kommt nur die folgende in Betracht

$$CH_3 \cdot OH = CH_2O + H_2,$$

eine Spaltung des Methylalkohols in Formaldehyd und Wasserstoff.

[1]) Orlow, „Über Formaldehyd."

Wenn diese Erklärung zutreffend ist, so muß man erwarten, daß die Reaktion auch bei Abwesenheit von Sauerstoff eintritt. Die von mir in dieser Richtung unternommener Versuche erweisen die Richtigkeit dieser Auffassung. Orlow (vgl. S. 3) war, wie erwähnt, auf Grund seiner Experimente zu dem Schluß gelangt, daß eine primäre katalytische Dehydrogenation des Alkohols nicht stattfindet.

Bei meinen Versuchen wurden die benutzten Silberspiralen durch eine Kupferspirale ersetzt. Um den Sauerstoff der Luft völlig fern zu halten, wurde in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet, in der Weise, daß einfach der früher angewandte Luftstrom durch einen Stickstoffstrom ersetzt wurde. Der Stickstoff wurde vorher zur Entfernung von spurenhaft vorhandenem Sauerstoff über glühendes reduziertes Kupfer geführt. Die Erhitzung des Kontaktkörpers wurde jetzt elektrisch ausgeführt, da mit dem Gasofen nur Temperaturen bis etwa 550° erzielt wurden und diese Hitzegrade für die weiteren Versuche nicht mehr hinreichten. Bei Abwesenheit von Sauerstoff ist der Reaktionsverlauf in seiner Gesamtheit endotherm, da von den auf Seite 3 aufgeführten Reaktionen nur II und V verlaufen können. Deshalb mußte der Kontaktkörper durch Wärmezufuhr von außen während der ganzen Dauer der Reaktion auf der betreffenden Temperatur gehalten werden. Der elektrische Ofen bestand aus einem 25 cm langen, 3 cm weiten Porzellanrohr aus der Meißner Porzellan-Manufaktur. Als Heizdraht diente ein 2 mm starker Nickeldraht von 3,5 Ohm Widerstand. Das Innere des Porzellanrohres wurde unmittelbar als Kontaktraum benutzt und mit der Kupferspirale beschickt. Auf beiden Seiten des Porzellanrohres wurde ein Zu- und ein Ableitungsrohr gasdicht eingekittet. Zur Temperaturmessung diente jetzt ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement mit dem zugehörigen Galvanometer.

Versuch 51.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 748 mm

Dauer des Versuchs 21 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 7,14 l

Länge des Kontakts 50 mm

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 136°$ $T_3 = 596 \pm 3°$

$v = 0{,}340$ l $p_1 = 12$ mm $p_2 = 3$ mm

$P_1 = 760$ mm $P_2 = 751$ mm

Verdampfter Methylalkohol 2,53 g

Unzersetzt übergegangener „ 0,63 g; d. s. 24,90 %

Zersetzter Methylalkohol 1,90 g; d. s. 75,10 %

Gebildeter Formaldehyd 0,65 g; entspr. 0,69 g Methylalkohol

$k_1 = 27{,}40$ % $k_2 = 24{,}90$ % $k_3 = 52{,}30$ %

Gasanalyse: 0,31 % CO_2; — % O_2; 12,38 % CO; 12,62 % H_2.

Versuch 52.

Zimmertemporatur 20° Barometerstand 748 mm

Dauer des Versuchs 15 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 5,10 l

Länge des Kontakts 50 mm

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 596 \pm 3°$

$v = 0{,}340$ l $p_1 = 12$ mm $p_2 = 3$ mm

$P_1 = 763$ mm $P_2 = 754$ mm

Verdampfter Methylalkohol 1,81 g

Unzersetzt übergegangener „ 0,46 g; d. s. 25,41 %

Zersetzter Methylalkohol 1,35 g; d. s. 74,59 %

Gebildeter Formaldehyd 0,40 g; entspr. 0,43 g Methylalkohol

$k_1 = 23{,}57$ % $k_2 = 25{,}41$ % $k_3 = 51{,}02$ %

Gasanalyse: 0,77 % CO_2; — % O_2; 14,34 % CO; 13,67 % H_2.

Versuch 53.

Zimmertemperatur 21° Barometerstand 755 mm

Dauer des Versuchs 15 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 5,10 l

Länge des Kontakts 50 mm

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 136°$ $T_3 = 596 \pm 3°$

$v = 0{,}340$ l $p_1 = 12$ mm $p_2 = 3$ mm

$P_1 = 767$ mm $P_2 = 758$ mm

Verdampfter Methylalkohol 1,81 g
Unzersetzt übergegangener „ 0,51 g; d. s. 28,18 %

Zersetzter Methylalkohol 1,30 g; d. s. 71,82 %
Gebildeter Formaldehyd 0,26 g; entspr. 0,28 g Methylalkohol

$k_1 = 15{,}32$ % $k_2 = 28{,}18$ % $k_3 = 56{,}50$ %

Gasanalyse: 0,83 % CO_2; — % O_2; 14,27 % CO; 15,19 % H_2.

Versuch 54.

Zimmertemperatur 22° Barometerstand 760 mm
Dauer des Versuchs 16 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 5,44 l
Länge des Kontakts 50 mm

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 700 \pm 3°$
$v = 0{,}340$ l $p_1 = 12$ mm $p_2 = 3$ mm
$P_1 = 772$ mm $P_2 = 763$ mm

Verdampfter Methylalkohol 1,93 g
Unzersetzt übergegangener „ 0,68 g; d. s. 35,23 %

Zersetzter Methylalkohol 1,25 g; d. s. 64,77 %
Gebildeter Formaldehyd 0,52 g; entspr. 0,55 g Methylalkohol

$k_1 = 28{,}74$ % $k_2 = 35{,}23$ % $k_3 = 36{,}03$ %

Gasanalyse: 0,56 % CO_2; — % O_2; 13,84 % CO; 15,50 % H_2.

Versuch 55.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 748 mm
Dauer des Versuchs 15 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 5,10 l
Länge des Kontakts 50 mm

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 700 \pm 3°$
$v = 0{,}340$ l $p_1 = 12$ mm $p_2 = 3$ mm
$P_1 = 760$ mm $P_2 = 751$ mm

Verdampfter Methylalkohol 1,81 g
Unzersetzt übergegangener „ 0,40 g; d. s. 22,37 %

Zersetzter Methylalkohol 1,41 g; d. s. 77,63 %
Gebildeter Formaldehyd 0,20 g; entspr. 0,21 g Methylalkohol

$k_1 = 11{,}79$ % $k_2 = 22{,}37$ % $k_3 = 65{,}84$ %

Gasanalyse: 0,61 % CO_2; — % O_2; 16,88 % CO; 17,42 % H_2.

Versuch 56.

Zimmertemperatur 19° Barometerstand 745 mm
Dauer des Versuchs 17 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 5,78 l
Länge des Kontakts 50 mm

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 134°$ $T_3 = 700 \pm 3°$
$v = 0{,}340$ l $p_1 = 12$ mm $p_2 = 748$ mm
$P_1 = 757$ mm $P_2 = 748$ mm

Verdampfter Methylalkohol 1,85 g
Unzersetzt übergegangener „ 0,38 g; d. s. 20,52 %

Zersetzter Methylalkohol 1,47 g; d. s. 79,52 %
Gebildeter Formaldehyd 0,07 g; entspr. 0,07 g Methylalkohol

$k_1 = 4{,}04$ % $k_2 = 20{,}52$ % $k_3 = 75{,}44$ %

Gasanalyse: 1,62 % CO_2; — % O_2; 16,87 % CO; 18,43 % H_2.

Bei den Versuchen 51—53 und 54—56 findet ein beständiges Sinken der Ausbeuten statt. Zwischen den einzelnen Versuchen wurde eine Oxydation der Spirale vermieden. Vor Versuch 54 wurde die Spirale oxydiert und hierauf wieder reduziert. Bei diesem Versuch findet wieder ein Steigen der Ausbeute statt. Es liegt nun sehr nahe, das Sinken der Ausbeuten mit der Unterlassung der intermediären Oxydation und Reduktion in Zusammenhang zu bringen.

Vor dem nächsten Versuche wurde die Spirale der gleichen Vorbehandlung unterworfen wie bei Versuch 54.

Versuch 57.

Zimmertemperatur 18° Barometerstand 749 mm
Dauer des Versuchs 18 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 6,12 l
Länge des Kontakts 50 mm

$T_1 = 42{,}6°$ $T_2 = 135°$ $T_3 = 700 \pm 3°$
$v = 0{,}340$ l $p_1 = 12$ mm $p_2 = 3$ mm
$P_1 = 761$ mm $P_2 = 752$ mm

Verdampfter Methylalkohol 2,17 g
Unzersetzt übergegangener „ 0,79 g; d. s. 36,61 %

Zersetzter Methylalkohol 1,38 g; d. s. 63,39 %
Gebildeter Formaldehyd 0,54 g; entspr. 0,58 g Methylalkohol

$k_1 = 26{,}54$ % $k_2 = 36{,}61$ % $k_3 = 36{,}85$ %

Gasanalyse: 0,74 % CO_2; — % O_2; 9,36 % CO; 9,93 % H_2.

Durch die Vorbehandlung des Kontaktkörpers ist die Ausbeute wesentlich gestiegen. Die katalysierende Wirkung des frisch reduzierten Kupfers läßt also offenbar schnell nach. Die Abschwächung der Kontaktwirkung, die mit der Zeit fortschreitet, muß sich bei langdauerndem Versuche stärker bemerkbar machen als bei kurzdauerndem Versuche. Der nächste Versuch, der nur halb so lang dauerte wie Versuch 57, zeigte entsprechend eine Zunahme der Ausbeute.

Versuch 58.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 750 mm
Dauer des Versuchs 9 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 3,06 l
Länge des Kontakts 50 mm

$T_1 = 42{,}6°$	$T_2 = 136°$	$T_3 = 700 \pm 3°$
$v = 0{,}340$ l	$p_1 = 12$ mm	$p_2 = 3$ mm
	$P_1 = 762$ mm	$P_2 = 753$ mm

Verdampfter Methylalkohol 1,09 g
Unzersetzt übergegangener „ 0,41 g; d. s. 37,83 %

Zersetzter Methylalkohol 0,68 g; d. s. 62,17 %
Gebildeter Formaldehyd 0,28 g; entspr. 30 g Methylalkohol

$k_1 = 27{,}40$ % $k_2 = 37{,}83$ % $k_3 = 34{,}77$ %

Gasanalyse: 0,80 % CO_2; — % O_2; 9,61 % CO; 10,33 % H_2.

Mit meinen Resultaten über die Kontaktwirkung des frisch reduzierten Kupfers stimmen außer den schon genannten Befunden von Sabatier und Senderens diejenigen überein, die Sabatier in Gemeinschaft mit Mailhe[1]) veröffentlicht hat. Die beiden Autoren haben die Reduktion von Kupferoxyd im Alkoholdampf bei höherer Temperatur beobachtet und die an die Reduktion des Oxyds sich anschließende katalytische Zersetzung des Alkohols durch das feinverteilte Metall in Aldehyd und Wasserstoff.

Um festzustellen, ob auch beim Silber eine Abnahme der katalysierenden Kraft bei Abwesenheit von Sauerstoff stattfindet, wurde folgender Versuch ausgeführt.

[1]) C. r. d. l'Acad. des sciences 147, 16—18.

Versuch 59.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 756 mm

Dauer des Versuchs 19 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 8,09 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 42{,}6°$	$T_2 = 134°$	$T_3 = 700 \pm 3°$
$v = 0{,}421$ l	$p_1 = 14$ mm	$p_2 = 6$ mm
	$P_1 = 770$ mm	$P_2 = 762$ mm

Verdampfter Methylalkohol 2,67 g

Unzersetzt übergegangener „ 1,28 g; d. s. 47,94 %

Zersetzter Methylalkohol 1,39 g; d. s. 52,06 %

Gebildeter Formaldehyd 0,64 g; entspr. 0,68 g Methylalkohol

$k_1 = 25{,}39$ % $k_2 = 47{,}94$ % $k_3 = 26{,}67$ %

Gasanalyse: 3,82 % CO_2; — % O_2; 1,99 % CO; 7,35 % H_2.

Versuch 60.

Zimmertemperatur 20° Barometerstand 758 mm

Dauer des Versuchs 15 Min. Volum des durchgeleiteten Stickstoffs 6,33 l

Länge des Kontakts 90 mm

$T_1 = 42{,}6°$	$T_2 = 135°$	$T_3 = 700 \pm 3°$
$v = 0{,}422$ l	$p_1 = 15$ mm	$p_2 = 7$ mm
	$P_1 = 773$ mm	$P_2 = 765$ mm

Verdampfter Methylalkohol 2,09 g

Unzersetzt übergegangener „ 1,13 g; d. s. 54,07 %

Zersetzter Methylalkohol 0,96 g; d. s. 45,93 %

Gebildeter Formaldehyd 0,33 g; entspr. 0,38 g Methylalkohol

$k_1 = 18{,}36$ % $k_2 = 54{,}07$ % $k_3 = 27{,}57$ %

Gasanalyse: 4,22 % CO_2; — % O_2; 2,01 % CO; 7,38 % H_2.

Es tritt also auch beim Silber eine deutliche Schwächung der Kontaktwirkung ein.

Eine Abnahme der katalysierenden Kraft ist nicht beobachtet worden, wenn die Reaktion im Luftstrom erfolgt, d. h. wenn die Möglichkeit einer Oxydbildung gegeben ist. Diese Oxydbildung tritt im Luftstrom sicher ein. Nun geht aber aus einem Versuch hervor,

bei dem Kupferoxyd als Katalysator verwendet wurde, daß Kupferoxyd die Formaldehydbildung nicht katalytisch beschleunigt. Es findet vielmehr unter vollständiger Verbrennung des Alkohols Reduktion des Kupferoxyds statt, wie dies schon Sabatier und Mailhe beobachtet haben.

An der Hand dieser Tatsachen klären sich die Verhältnisse der als Kontaktoxydation bezeichneten Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd folgendermaßen auf:

Die Reaktion besteht in einer Abspaltung von Wasserstoff aus dem Alkoholmolekül. Diese Dehydrogenation wird durch die Gegenwart von frisch reduzierten Kupfer beschleunigt. Die katalytische Wirksamkeit des frisch reduzierten Kupfers läßt aber schnell nach. Es muß deshalb für Regenerierung desselben gesorgt werden. Verläuft die Reaktion im Luftstrom, so findet fortwährend Bildung von Kupferoxyd statt, das unter Verbrennung von Alkohol, Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff zu dem katalytisch wirksamen Kupfer reduziert wird. Der Sauerstoff spielt also nur eine Rolle in der sekundären Reaktion, die der Regeneration des Kontaktkörpers dient.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, in welcher Weise die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd bei Gegenwart von Silber von den Versuchsbedingungen: 1. der Temperatur des Kontaktkörpers, 2. der Konzentration des Alkohol-Luft-Gemisches und 3. der Länge des Kontaktkörpers abhängt.

Es wurde dann durch eine Reihe Versuche, die bei ähnlichen oder denselben Bedingungen mit Kupfer ausgeführt wurden, festgestellt, daß die Reaktion beim Kupfer in der gleichen Weise wie beim Silber verläuft; daß aber dabei die bei der Silberkatalyse erzielten Ausbeuten nicht ganz erreicht werden.

Als Optimum der unter den beschriebenen Umständen gemessenen Temperatur wurde ermittelt für beide Katalysatoren etwa 450°.

Als Optimum der Konzentration wurde gefunden

beim Silber für die Maximal-Ausbeute 1 g Alk. auf 0,459 g O_2,
für den Minimal-Verlust 1 g Alk. auf 0,314 g O_2;
beim Kupfer für die Maximal-Ausbeute 1 g Alk. auf 0,390 g O_2,
für den Minimal-Verlust 1 g Alk. auf 0,315 g O_2.

Als Optimum der Kontaktlänge wurde gefunden

beim Silber für die Maximal-Ausbeute 70 mm,
beim Kupfer für die Maximal-Ausbeute 85 mm.

Bei beiden Katalysatoren werden mit zunehmender Länge des Kontakts die Verluste größer.

Ferner wurde der experimentelle Nachweis erbracht, daß die Reaktion in einer Spaltung des Alkoholmoleküls in Aldehyd und Wasserstoff besteht; daß die Reaktion durch frisch reduziertes Kupfer beschleunigt wird, und daß dessen katalytische Wirkung rasch nachläßt.

Die erreichte Maximal-Ausbeute beträgt 57,14 %, der erreichte Minimal-Verlust 11,76 %.

Vita.

Ich, Emanuel Plaschke, evang.-luth. Konfession, Sohn des Redakteurs Dr. phil. Aloys Plaschke in Leipzig, wurde geboren am 1. Mai 1884 in Buchfarth bei Weimar. Meinen ersten Unterricht genoß ich in der dortigen Volksschule. Ich besuchte dann die Höhere Bürgerschule in Leipzig, hierauf die III. Realschule daselbst, die ich Ostern 1901 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich absolvierte dann die Oberklassen des dortigen Realgymnasiums, auf welchem ich mir Ostern 1904 das Maturitätszeugnis erwarb. Im Anschluß an meine Schulzeit genügte ich meiner militärischen Dienstpflicht. Ostern 1905 begann ich meine Studien auf der Universität Leipzig, der ich seitdem angehöre, mit Ausnahme des Sommersemesters 1906, welches ich auf der Universität Tübingen verbrachte.

Ich hörte die Vorlesungen und besuchte die Praktika der Herren Le Blanc, Beckmann, Hantzsch, Wiener, Stobbe, Rassow, Luther, Wagner, Drucker, Freundlich, Lockemann, Sieverts, Deussen, Heller, Fischer, Miehe, Stieda, Bücher, Köster, Lamprecht, Volkelt, Salomon.